1867. No. 9.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

UND

GUSTAV WERTHER.

HUNDERT UND ERSTEN BANDES
ERSTES HEFT.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Geschlossen am 8. Juni 1867.

Erdmann





1867. No. 9.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

UND

GUSTAV WERTHER.

HUNDERT UND ERSTEN BANDES

ERSTES HEFT.

1867.
2.

LEIPZIG, 1867.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Geschlossen am 8. Juni 1867.

Inhalt des ersten Heftes.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD.-PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1867.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG, 1867.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

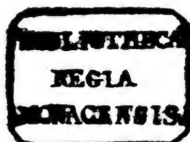
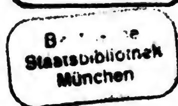
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND ERSTER BAND.

NEBST EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1867.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Staatsbibliothek
München

Inhalt

des hundert und ersten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

Seite

LXXIII. Notizen.

I.

Ueber die alkalische Reaction verschiedener Minerale.

Von

A. Kenngott in Zürich.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Löslichkeit der Minerale im Wasser in sehr verschiedenem Grade beobachtet werden kann und dass viele Minerale, welche schlichthin als im Wasser unlösliche angesehen werden, in gewissem Grade löslich sind. Es erscheint mir daher von Interesse, auf eine Reihe von Untersuchungen hinzuweisen, deren Resultate ich ausführlich im neuen Jahrbuch für Mineralogie 1867, S. 302 mitgetheilt habe und welche zeigen, dass nicht allein eine grosse Anzahl solcher Minerale, welche man schlichthin als im Wasser unlösliche bezeichnet, einen bemerklichen Grad von Löslichkeit zeigen, sondern auch dabei mehr oder weniger stark alkalisch reagiren. Hierbei ergaben sich auch noch einige andere bemerkenswerthe Resultate.

Das dabei angewendete Verfahren ist ein sehr einfaches, eine kleine Probe des zu untersuchenden Minerals wird im Achatmörser möglichst fein zu Pulver zerrieben, ein kleines Stückchen Curcumapapier mit destillirtem Wasser befeuchtet auf ein Uhrglas gelegt und mit der Spitze eines Messers ein wenig des Mineralpulvers auf das Curcumapapier übertragen, wonach die beobachtete Reaction eintritt. Dieselbe wird um so besser gesehen, je feiner das Pulver ist. Für gewöhnlich wählte ich als Reagenspapier das Curcumapapier, doch zeigt sich selbstverständlich die Reaction auch auf geröthetem Lakmuspapier und auf Fernambukpapier, nur bediente ich mich durchgehends des Curcumapapieres, um die Stärke der Reaction bei verschiedenen Mineralien besser beurtheilen zu können. Das gefärbte Papier eignet sich am besten, wenn es

nicht zu dick und fest ist, feines Druck-Velinpapier erwies sich am vortheilhaftesten, weil dabei die Färbung rascher und stärker eintritt und auf der Rückseite, welche auf dem Glase liegt, wenn man das Glas umdreht, unzweideutig gesehen werden kann. Zu viel Wasser auf dem Papierstückchen ist nicht vortheilhaft, weil das Pulver nicht so fest dem Papier adhärirt, deshalb ist auch ein Uhrglas einer Glasplatte vorzuziehen, weil man dabei leicht dem Papier, wenn es nicht feucht genug sein sollte, durch einen nebenbei aufgetropften Tropfen Wasser etwas Wasser zuleiten kann, ohne das Papier mit Wasser zu überschwemmen, damit nicht das Pulver abgeschwemmt werde. Einige Versuche werden bald zeigen, wie man am zweckmässigsten verfährt und wie einfach und bestimmt das Resultat der Prüfung erreicht werden kann.

Durch Versuche mit dem Natrolith auf die alkalische Reaction geführt, untersuchte ich zunächst mehrere wasserhaltige Silicate und ging dann auf andere Silicate und andere Minerale über.

Von den sogenannten Zeolithen prüfte ich den *Apophyllit* (von Andreasberg am Harz, von Faröe, aus dem Fassathale in Tirol), *Natrolith* (von Montecchio maggiore in Italien, aus der Auvergne, von Aussig in Böhmen), *Analcim* (von Montecchio maggiore, von den Cyklopen-Inseln bei Sicilien), *Prehnit* (von Ratschinges in Tirol, aus dem Dauphiné), *Harmotom* (von Andreasberg am Harz), *Stilbit* (von Viesch in Ober-Wallis in der Schweiz, aus Island), *Desmin* (aus Island, Gran Canaria, aus der Grafschaft Antrim in Irland, vom St. Gotthard in der Schweiz), *Chabacit* (von Montecchio maggiore, Aussig in Böhmen) und den *Laumontit* (aus dem Etzlithale in Uri in der Schweiz, von Huelgoet in der Bretagne), welche in der angegebenen Reihenfolge starke bis schwache alkalische Reaction zeigten. In Betreff des Apophyllit ist zu bemerken, dass der verwitterte von Aussig in Böhmen nicht oder nur in Spuren reagirt, nach dem Glühen aber stark.

Die wasserhaltigen Silicate *Steatit* (Talk vom St. Gotthard in der Schweiz, von Natice Island in Nord-Amerika), *Serpentin* (dichter von Zermatt in Wallis in der Schweiz, von

Snarum in Norwegen, und fasriger von unbekanntem Fundorte), *Pennin* (von Zermatt), *Chlorit* (vom St. Gotthard), *Klinochlor* (von der Mussa Alpe in Piemont) und der *Jeffersonit* (von Westchester in Pennsylvanien) reagiren in der Reihenfolge stark bis in Spuren; der *Datolith* (von Andreasberg am Harz) reagirt stark, der *Hemimorphit* (vom Altenberg bei Aachen) nicht, der *Paragonit* (von Monte Campione bei Faido in Tessin in der Schweiz) sehr schwach und der *Lepidolith* (von Rozena in Mähren) schwach.

Unter den wasserfreien Silicaten unterscheiden sich *Lithionit* (von Zinnwald in Böhmen) und *Muscovit* (von Gabun in Südafrika, vom Berge Sella am St. Gotthard in der Schweiz, von Passeyr in Tirol, aus Sibirien, von Darbyroad bei Philadelphia in Pennsylvanien) durch schwache Reaction vom *Magnesiaglimmer*, Biotit oder Phlogopit (aus dem Zillerthale in Tirol, vom Vesuv in Italien, von Zinnwald in Böhmen, von den Potomac-Wasserfällen bei George Town in Delaware), welcher stark reagirt. *Orthoklas* (vom Berge Fibia am St. Gotthard, vom Vesuv), *Albit* (von Weilburg in Nassau, von der Nolla bei Thusis in Graubündten), *Leucit* (vom Vesuv), *Hauyn* (von der Halbinsel Isleta auf Canaria, vom Vesuv), *Nosean* (von der Capverden-Insel Brava) und *Nephelin* (von der Capverden-Insel Fogo, vom Vesuv) scheinen in der zunehmenden Stärke der Reaction dem abnehmenden Gehalt an Kieselsäure zu entsprechen, wie sich diess auch bei dem *Petalit* und *Spodumen* (von Utö in Schweden) in unzweideutiger Weise zeigt.

Von den untersuchten Kalkthonerde-Silicaten reagiren *Epidot* (vom St. Gotthard und von Zermatt in der Schweiz) und *Anorthit* (vom Vesuv) deutlich, *Wernerit* (vom Vesuv), *Vesuvian* (von Zermatt, von der Mussa-Alpe in Piemont) und *Kalkthongranat* (von Zermatt, von der Alpe Lolen in Graubündten, vom Vesuv, von Orawitza im Banat) stärker. An den letzteren reiht sich der *Allochroit* (von Drammen in Norwegen), während der *Almandin* (aus dem Zillerthale in Tirol) und der *Pyrop* (aus Böhmen) nicht reagiren, der letztere doch nach dem Glühen des Pulvers, wie der *Smaragd* (aus Süd-Amerika). Der *Staurolith* (von Monte Campione in Tessin in der Schweiz) reagirt, wie zu erwarten war, nicht, in gleicher

Weise auch nicht, was auffallend erscheint, der *Turmalin* (aus dem Binnenthale in Wallis in der Schweiz, von Sala in Schweden, von Goshen in Massachusetts, von Haddam in Connecticut), schwach nur der grüne Turmalin von Campo longo in der Schweiz, während der in der Zusammensetzung verwandte *Axinit* (aus dem Dauphiné) kräftig reagirt.

Olivin (vom Vesuv), *Grammatit* (von Monte Campione bei Faido in Tessin in der Schweiz), *Amphibol* (vom Monte Somma am Vesuv), *Augit* (von der Capverden-Insel Fogo, vom Vesuv), *Diopsid* (von der Mussa-Alpe in Piemont, aus dem Zillerthale in Tirol) und *Wollastonit* (von Orawitza im Banat) reagiren stark alkalisch, und an sie schliesst sich der *Titanit* (aus Tavetsch in Graubündten und von Zermatt in Wallis in der Schweiz). Keine Reaction ergab der *Zirkon* aus Ceylon.

Starke alkalische Reaction zeigte der *Boracit* (von Lüneburg) und der *Brucit* (von Texas in Pennsylvanien), schwache der rosenrothe *Spinell* aus Ceylon, keine, weder vor noch nach dem Glühen der *Korund* (aus Ceylon) und der *Diaspor* (von Dilln bei Schemnitz in Ungarn). Bei dem letzteren und bei Korund, sowie an künstlich dargestellter Thonerde fand ich dagegen, dass wenn sie auch weder vor dem Glühen, noch nach demselben nicht reagiren, eine auffallend kräftige bis deutliche alkalische Reaction eintritt, wenn man das geglühte Pulver mit destillirtem Wasser anfeuchtet, ein Klümpchen auf Platinblech legt und dasselbe längere Zeit kräftig in der Reductionsflamme des Löthrohrs behandelt, welche auffallende Erscheinung, durch mehrfache Versuche bestätigt, ich mir dadurch erkläre, dass sich Aluminiumoxydul bildet, welches als alkalische Basis wirkt. Wenn auch das Aluminiumoxydul noch nicht dargestellt worden ist, so liegt es doch sehr nahe, auch diese Oxydationsstufe des Aluminium, analog dem Eisenoxydul als möglich zu erachten, und da die Thonerde als solche weder vor, noch nach dem Glühen alkalisch reagirt, diese Reaction aber erst durch Reduction eintritt, so ist diese Reaction ein Beweis für die niedrigere Oxydationsstufe.

Die *Carbonate* $RO.CO_2$, welche alkalische Erden enthalten, scheinen die verschiedene Stärke der alkalischen Reaction von ihrer Löslichkeit abhängig zu zeigen; so rea-

girt *Calcit* (von Island), *Kreide* und *Aragonit* (von Horschentz bei Bilin in Böhmen) kaum oder sehr schwach, *Dolomit* (von Bex im Canton Waadt in der Schweiz) stärker und *Magnesit* (von Frankenstein in Schlesien, von St. Kathrein bei Bruck an der Mur in Steiermark) noch stärker. Der *Mesitin* (von Traversella in Piemont) reagirt etwa so stark wie Dolomit, eher noch etwas schwächer, während *Witherit* (aus Cumberland) und *Strontianit* (von Strontian) nur schwach reagiren, alle aber stark bis sehr stark nach dem Erhitzen. Der *Cerussit* (von Mies in Böhmen) reagirt nicht, dagegen stark das durch Erhitzen erhaltene Bleioxyd, ähnlich verhält sich der *Smithsonit* (von Chessy bei Lyon), doch dürfte bei diesem ein geringer Gehalt an Magnesia die Reaction verstärkt haben, weil der *Hydrozinkit* (von Santander in Spanien) nach dem Glühen nur sehr schwach reagirte. *Siderit* (von Baigorry in den Pyrenäen) und *Malachit* zeigten keine Reaction.

Die untersuchten *Sulfate*, *Gyps* (von Ehrendingen im Canton Aargau, von Friedrichsrode in Thüringen, von Bex im Canton Waadt), *Anhydrit* (von Bex im Canton Waadt), *Cölestin* (von Lerkara in Sicilien), *Baryt* (von Alston in Cumberland, von Badenweiler in Baden) reagiren, wie zu erwarten war, nicht, dagegen geglüht oder geschmolzen stark, der *Anglesit* (von Monteponi in Sardinien) nur schwach nach dem Glühen des Pulvers.

Die beiden *Phosphate*, *Lazulith* (aus dem Graves-Gebirge in Georgia) und *Apatit* (vom Berge Sella am St. Gotthard) reagiren nicht, nur bei dem letzteren zeigte sich nach sehr anhaltendem Glühen des Pulvers punktweise die rothe Färbung.

Der *Scheelit* (von Schlaggenwald in Böhmen) reagirt erst bei Behandlung des Pulvers in der Reductionsflamme, auf welche Weise auch bei *Kassiterit* (aus Cornwall, von Zinnwald in Böhmen) und *Rutil* (aus dem Tavetschthale in Graubündten) alkalische Reaction eintrat. *Fluorit* (vom Brienzer See im Canton Bern) und *Kryolith* (aus Grönland) reagiren nicht im frischen Zustande, wie das *Steinsalz*, dagegen stark nach dem Erhitzen oder Schmelzen. *Galenit* (vom Harz) zeigte schwache Reaction, keine aber der Galenit vom Monte poni in Sardinien. *Sphalerit* (aus Ungarn) welcher geprüft wurde, um auf die

Reaction des Zinkoxydes zu kommen, reagirte weder vor, noch nach dem Glühen.

Da ich diese Versuche weiter fortsetze, so werde ich später die ferneren Resultate mittheilen und verweise wegen der genaueren Angaben und wegen noch nebenbei gemachten Beobachtungen auf die bereits oben erwähnten Aufsätze im neuen Jahrbuche für Mineralogie.

II.

Mittheilungen über den Richmondit, Osmelith und Neolith.

Von

Prof. Dr. A. Kenngott.

1) Nachdem das in der Zusammensetzung mit dem Hydrargillit übereinstimmende fasrige Mineral von Richmond in Massachusetts als *Gibbsit* benannte Mineralspecies eingeführt worden war, hatte bekanntlich R. Hermann (dies. Journ. **40**, 32) ein weisses stalaktitisches Mineral auf Brauneisenerz von Richmond analysirt, welches eine wasserhaltige Verbindung von Thonerde und Phosphorsäure darstellt und für welche er die Formel $\ddot{A}l\,\dddot{\ddot{P}} + 8\dot{H}$ aufstellte. Weitere Untersuchungen (ebendas. **47**, 1) führten ihn bei dem wechselnden Gehalt an Phosphorsäure, Thonerde und Wasser zu dem Schlusse, dass der Gibbsit von Richmond entweder obige Verbindung sei oder ein Gemenge derselben mit $\dot{H}_3\ddot{A}l$. B. Silliman, Crossley, L. Smith und G. J. Brush fanden dagegen, dass der Gibbsit von Richmond keine Phosphorsäure enthält, sondern nur $\dot{H}_3\ddot{A}l$ ist.

Da nun W. Haidinger (Wien. Akad. Sitzungsber. **12**, 186) gefunden hatte, dass das früher als Wavellit bezeichnete Mineral von Villa Rica in Brasilien, welches wie der Hydrargillit zusammengesetzt ist, sich als optisch zweiachsig herausstellte, vielleicht orthorhombisch ist und der Gibbsit von Richmond von gleicher Zusammensetzung demselben ähnlich erscheint, so schlug ich vor (meine Uebersicht 1854, 64) die

nicht hexagonale Species $\dot{H}_3\ddot{A}l$ als *Gibbsit* neben die hexagonale Species $\dot{H}_3\ddot{A}l$ den *Hydrargillit* getrennt zu stellen, weil durch Haidinger der Dimorphismus der Verbindung $\dot{H}_3\ddot{A}l$ constatirt war, wogegen Kopp (Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1849, 776) vorgeschlagen hatte, die Verbindung von Phosphorsäure, Thonerde und Wasser, welche R. Hermann gefunden hatte, Gibbsit zu nennen, unter welchem Namen auch F. v. Kobell (die Mineral-Namen, S. 15) und C. Rammelsberg (Handb. d. Mineralchemie, S. 339) die Phosphorsäure enthaltende Verbindung aufführen, und G. J. Brush (Sillim. Amer. Journ. **31**, 361) sah sich deshalb veranlasst, sich gegen den Gebrauch dieses Namens für die letztere Verbindung auszusprechen, weil er in der That der Verbindung $\dot{H}_3\ddot{A}l$ gegeben worden ist.

Da nun bei dem constatirten Dimorphismus von $\dot{H}_3\ddot{A}l$ zwei Namen nothwendig gebraucht werden müssen, wesshalb ich neben dem hexagonalen Hydrargillit die nicht hexagonale Species mit dem Namen *Gibbsit* zu benennen vorschlug, Hermann's Untersuchungen aber unzweifelhaft ergeben haben, dass bei Richmond eine Phosphorsäure enthaltende Verbindung von Thonerde und Wasser vorkommt, welche zum Theil auch mit $\dot{H}_3\ddot{A}l$, mit Gibbsit gemengt ist, so würde ich, um Verwechslungen in Zukunft vorzubeugen vorschlagen, die Phosphorsäure enthaltende Verbindung *Richmondit* zu benennen.

Dass diese *Richmondit* zu nennende Species aus den vier Analysen Hermann's unzweifelhaft hervorgeht, davon überzeugte ich mich durch eine eingehende Berechnung derselben. R. Hermann fand nämlich:

	1.	2.	3.	4.
Thonerde . . .	26,66	38,29	50,20	53,92
Wasser . . .	35,72	35,41	34,50	34,18
Phosphorsäure .	37,62	26,30	15,30	11,90

Berechnet man diese vier Analysen auf gleichen Phosphorsäuregehalt, so ergeben sie:

	1.	2.	3.	4.
Thonerde . . .	50,31	103,37	232,95	321,71
Wasser . . .	67,41	95,59	160,10	203,92
Phosphorsäure .	71,00	71,00	71,00	71,00

woraus man zunächst ersieht, dass bei zunehmender Thonerde der Wassergehalt steigt, weil Hydroaluminat $\dot{H}_3\dddot{Al}$ beigemengt ist, wovon man sich überzeugt, wenn man die erste Analyse von den drei andern abzieht. Die drei Reste ergeben dann:

53,06	Thonerde	(10,32 $\dddot{Al}$)	28,18	Wasser	(31,31 $\dot{H}$)
182,64	„	(35,53 „)	92,69	„	(102,99 „)
271,40	„	(52,80 „)	136,51	„	(151,68 „)

und bei weiterer Berechnung auf 1 $\dddot{Al}$ in derselben Reihenfolge:

3,03 2,90 2,88 $\dot{H}$.

Zieht man die bei 2 erhaltenen Zahlen von den bei 3 und 4 erhaltenen ab, so bleiben für die Reste:

129,58	Thonerde	(25,21 $\dddot{Al}$)	64,51	Wasser	(71,68 $\dot{H}$)
218,34	„	(42,48 „)	108,33	„	(120,37 „)

oder auf 1 $\dddot{Al}$

2,84 und 2,83 $\dot{H}$

und wenn man die bei 3 erhaltenen Zahlen von den bei 4 erhaltenen Zahlen abzieht:

88,76 Thonerde (17,27 $\dddot{Al}$) 43,82 Wasser (48,70 $\dot{H}$)

oder auf 1 $\dddot{Al}$

2,82 $\dot{H}$.

Diese Berechnung zeigt also, dass bei den Proben 2 bis 4 verschiedene Mengen von Gibbsit dem Richmondit zu nennenden Minerale beigemengt sind, welches durch die erste Analyse repräsentirt ist, deren Berechnung auf

1 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ 0,979 $\dddot{Al}$ 7,49 $\dot{H}$

ergiebt, wesshalb man für dieselbe die Formel $\dot{H}_3\dddot{Al} + \dot{H}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ aufstellen kann.

Nach der Beschreibung R. Hermann's ist der Richmondit unkrystallinisch und weiss mit (wahrscheinlich concentrisch-) blättriger Absonderung und da er das spec. Gew. = 2,20—2,38 angab, das des Gibbsit nach Silliman = 2,389 ist, so scheint der Richmondit, welcher mehr oder weniger Gibbsit beigemengt enthält, deshalb im Gewichte zu schwanken und dem reinsten das niedrigste Gewicht 2,20 zugehörig zu sein. Von den anderen bekannten Verbindungen der Phosphorsäure mit Thonerde und Wasser, dem Wavellit, Kapnicit,

Peganit, Fischerit und Kallait unterscheidet er sich wesentlich durch sein Verhältniss der Thonerde und Phosphorsäure, indem er 2 $\ddot{\ddot{A}}l$ auf 1 $\ddot{\ddot{P}}$ enthält, während die anderen genannten mehr Thonerde enthalten.

2) Wegen der verschiedenen Resultate, welche Riegel und Adam bei der Analyse des von Breithaupt *Osmelith* genannten Minerales von Niederkirchen bei Wolfstein in Bayern erhalten haben, hat C. Rammelsberg (dessen Handb. d. Mineralchemie 864) diese Species als unsicher bezeichnet und ich habe deshalb die in der That sehr abweichenden Analysen einer Berechnung unterworfen, um zu einer bestimmten Ansicht über diese Species zu gelangen. Riegel (dies. Journ. **40**, 307) hatte nämlich bei 3 Analysen gefunden:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	58,33	58,00	59,14
Thonerde . .	13,85	8,33	7,10
Kalkerde . .	10,42	18,30	14,85
Eisenoxyd . .	1,15	0,90	0,90
Manganoxyd .	—	0,12	—
Wasser . . .	16,10	15,00	17,40
	99,85	100,65	99,39

Dass diess nicht ein einzelnes Mineral sein kann, erhellt auf der Stelle wegen des Wechsels der Bestandtheile, welchen man um so hervortretender sieht, wenn man diese Analysen auf gleichen Thonerdegehalt berechnet. Man erhält:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	43,29	71,58	85,63
Thonerde . .	10,28	10,28	10,28
Kalkerde . .	7,73	22,58	21,54
Wasser . . .	11,95	18,51	25,19
Eisenoxyd . .	0,85	1,11	1,30
Manganoxyd .	—	0,15	—

Nimmt man, um die Berechnung weiter fortzuführen das Eisenoxyd, mit Einschluss des Manganoxyd der einen Analyse als Eisenoxydhydrat hinweg, wofür die von Breithaupt angegebene theilweise braune Färbung spricht, so bleibt

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	43,29	71,58	85,63
Thonerde .	10,28	10,28	10,28
Kalkerde .	7,73	22,58	21,54
Wasser . .	11,81	18,30	24,97

übrig. Die Berechnung der Aequivalente ergiebt nun:

		1.	2.	3.
S̈i	=	14,43	23,86	28,54
Äl	=	2,00	2,00	2,00
Ċa	=	2,76	8,06	7,69
Ḣ	=	13,12	20,33	27,74

Hieraus ersieht man zunächst, dass die erste Analyse auf ein Kalkthonerde-Silicat hinweist, welches einen hohen Kieselsäuregehalt hat und wenn wir dabei ein Verhältniss im Auge behalten, wie es der Desmin zeigt 1 Ċa, 1 Äl, 6 S̈i, so würde dieses, ohne vorläufige Rücksicht auf den Wassergehalt in Abzug gebracht 0,76 Ċa und 2,43 S̈i, also ein Kalkerde-Silicat beigemengt zeigen mit 1 Ċa und 3 S̈i.

Hiermit stimmt auch die dritte Analyse überein, welche nach Abzug von 2 Ċa, 2 Äl und 12 S̈i 5,69 Ċa und 6,54 S̈i übrig lässt, also auch das Verhältniss 1 Ċa auf 3 S̈i ergiebt. Desgleichen giebt auch, wenn wir die erste Analyse von der dritten abziehen, der Rest 4,93 Ċa 14,11 S̈i, also auch das Verhältniss 1 Ċa auf 3 S̈i.

Bei der zweiten Analyse würde der höhere Kalkerde- und der mindere Kieselsäuregehalt gegenüber der dritten vermuthen lassen, dass Calcit beigemengt wäre, welcher den Osmelith begleitet, nur würde derselbe bemerkt worden sein müssen, weil die Proben mit Salzsäure aufgeschlossen wurden. Wenn man nun aus der ersten und dritten Analyse den Schluss ziehen kann, dass ein Gemenge zweier wasserhaltiger Silicate vorliegt, von denen das eine das Verhältniss 1 Ċa, 1 Äl, 6 S̈i, das andere das Verhältniss 1 Ċa, 3 S̈i hat, die Differenz beider Analysen auch dazu führt, so wäre noch die Frage wegen des Wassergehaltes zu erledigen, dessen Bestimmung bei solchen Silicaten in der Regel gewissen Schwankungen unterworfen ist.

Da die dritte Probe offenbar einen grossen Gehalt des Kalkerde-Silicates ergiebt, so zeigt der Rest, wenn man die erste Analyse abzieht:

14,11 S̈i, 4,93 Ċa, 14,62 Ḣ oder
3 S̈i, 1,05 Ċa, 3,11 Ḣ,

ein Mineral, dessen Formel hiernach $\dot{C}a\dot{H} + \dot{H}_2\ddot{S}i_3$ geschrieben werden könnte, und wenn man in der dritten Analyse auf

2 $\ddot{\mathrm{Al}}$ 2 $\dot{\mathrm{Ca}}$ und 12 $\ddot{\mathrm{Si}}$ abzieht und für 5,69 $\dot{\mathrm{Ca}}$ 16,54 $\ddot{\mathrm{Si}}$ den Wassergehalt nach der Kieselsäure mit 16,54 $\dot{\mathrm{H}}$ berechnet und abzieht, so bleiben für das Kalkthonerde-Silicat 11,20 $\dot{\mathrm{H}}$, wofür man 12 setzend die Formel des Desmin erhält $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{Al}} + 6\dot{\mathrm{H}}\ddot{\mathrm{Si}}$. Die dritte Probe würde demnach aus nahezu 2 Desmin und 6 Kalksilicat bestanden haben.

Ueberträgt man diese Deutung auf die erste Probe, so zerfiele diese in:

2 $\dot{\mathrm{Ca}}$, 2 $\ddot{\mathrm{Al}}$, 12 $\ddot{\mathrm{Si}}$ und 0,76 $\dot{\mathrm{Ca}}$, 2,43 $\ddot{\mathrm{Si}}$

nur ist der Wassergehalt 13,12 $\dot{\mathrm{H}}$ etwas zu niedrig, indem das Kalkerde-Silicat etwas mehr als 2 $\dot{\mathrm{H}}$ erfordert und für den Desmin nur etwa 11 $\dot{\mathrm{H}}$ übrig bleiben; doch würde der geringe Ausfall die Deutung nicht wesentlich stören, weil häufig der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden wird, also auch hier ein Gemenge von 2 Desmin mit etwa $^3/_4$ Kalkerde-Silicat obiger Formel anzunehmen wäre.

Auf die zweite Probe passt diese Interpretation nicht, denn wenn man bei ihr Desmin abzieht, so bleiben 6,06 $\dot{\mathrm{Ca}}$, 11,86 $\ddot{\mathrm{Si}}$, 8,33 $\dot{\mathrm{H}}$ was auf Okenit hindeuten würde, während, wenn man das obige Kalkerde-Silicat abzieht, auf 2 $\dot{\mathrm{Ca}}$, 2 $\ddot{\mathrm{Al}}$, 12 $\ddot{\mathrm{Si}}$, 8,46 $\dot{\mathrm{H}}$ übrig bleiben, was nicht auf den Desmin passt.

Man ersicht also hieraus, dass der *Osmelith* Breithaupt's durch Riegel's Analysen nicht genügend bestimmt worden ist, dass er aber jedenfalls auf ein Gemenge eines wasserhaltigen Kalkthonerde-Silicates und eines wasserhaltigen Kalkerde-Silicates führt.

Durch Adam's Analyse ist aber nicht erwiesen, dass der Osmelith *Pektolith* sei, sondern Adam analysirte Pektolith, welcher ihm als Osmelith zugekommen war, wie ja derartige Verwechslungen nicht selten sind.

3) Da es mir immer von Interesse erscheint, zweifelhafte Mineralspecies zu einer gewissen Entscheidung zu führen, so beschäftigte mich auch das von Th. Scheerer (Pogg. Ann. **71**, 285) als neue Species aufgestellte Mineral, der *Neolith* von der Aslakgrube bei Arendal in Norwegen, welches sich fortwährend daselbst bildet und wegen seiner jugendlichen Entstehung Neolith genannt wurde. In einem porphyrartigen Gestein von mehr oder weniger theils bräunlicher, theils

grünlich-schwarzer Grundmasse findet sich der Neolith entweder krystallinisch in Blättchen und Fasern von verschiedener Gruppirung (Wavellit-ähnlich), oder als Ueberzug, in Schichten, die wieder zum Theil fasrig erscheinen. Er bildet sich in oder an zersetztem Feldspath. Die Härte ist etwa die des Talkes, der dichte ist noch weicher, fühlt sich fettig an und lässt sich wie Seife schneiden. Er ist grün, bräunlich- und schwärzlich-grau bis schwarz. Der krystallinische ist wachs- oder seidenglänzend, der dichte matt und erlangt durch den Fingernagel Wachsglanz. Die Ueberzüge haben äusserlich Glas- oder Wachsglanz (Firnissglanz), der dem Minerale selbst nicht eigen ist. Spec. Gew. = 2,77. Durch Trocknen wird die Farbe heller. Die Analysen ergaben:

	1.	2.
Kieselsäure . .	52,28	47,35
Thonerde . .	7,33	10,27
Magnesia . .	31,24	24,73
Eisenoxydul .	3,79	7,92
Manganoxydul .	0,89	2,64
Kalkerde . .	0,28	—
Wasser . . .	4,04	6,28
	99,85	99,19

woraus er die Formel $(\dot{R}_3)[\dddot{Si}_2]$ aufstellte, den Neolith als einen Talk betrachtend, in welchem ein Theil der Kieselsäure durch Thonerde und ein Theil der Magnesia durch Wasser ersetzt ist.

Da die einfache Berechnung der beiden Analysen zu keinem übereinstimmenden Resultate führte, das mikrokrystallische Mineral nach der Beschreibung zweierlei Formen, Blättchen und Fasern zeigte, so vermuthete ich, wie auch der ungleiche Gehalt an Thonerde u. s. w. vermuthen liess, dass diese Neubildung nicht *eine* Species darstelle, sondern wenigstens *zwei* in wechselnden Mengen vorhanden wären.

Berechnet man nun die erste Analyse auf gleichen Thonerdegehalt mit der zweiten um, so erhält man:

	1.	2.
Kieselsäure . .	73,25	47,35
Thonerde . .	10,27	10,27
Magnesia . .	43,77	24,73

	1.	2.
Eisenoxydul .	5,31	7,92
Manganoxydul .	1,25	2,64
Kalkerde . .	0,39	—
Wasser . . .	5,66	6,28

Hieraus ersieht man zunächst, dass der Kieselsäuregehalt in einem gewissen Verhältnisse zu den Basen $\dot{R}$ steht und da man anzunehmen berechtigt ist, dass das Eisenoxydul, Manganoxydul und die Kalkerde als Stellvertreter der Magnesia vorhanden sind, so berechnete ich für diese Basen in beiden Analysen den entsprechenden Gehalt an Magnesia, um so besser das Verhältniss herausstellen zu können, welches die Kieselsäure dazu zeigt. In der ersten Analyse sind hiernach 2,95, 0,70, 0,28 Magnesia für 5,31 Eisenoxydul, 1,25 Manganoxydul, 0,39 Kalkerde und in der zweiten Analyse 4,40 und 1,49 Magnesia für 7,92 Eisenoxydul und 2,64 Manganoxydul einzusetzen, so dass nun die beiden Analysen zu

Kieselsäure . .	73,25	47,35
Thonerde . .	10,27	10,27
Magnesia . .	47,70	30,62
Wasser . . .	5,66	6,28

führen. Diese Zahlen zeigen nun unzweifelhaft das Gemenge an, indem man sieht, dass das Wasser und die Thonerde zusammengehören und das Magnesia-Silicat in der einen Probe bedeutend reichlicher enthalten war, als in der anderen. Man kann hiernach nicht das Mineral als *eine* Species betrachten, sondern es ist ein Gemenge *zweier*. Die Berechnung giebt in

1. 24,42 $\ddot{Si}$, 23,85 $\dot{Mg}$, 2 $\ddot{Al}$, 6,29 $\dot{H}$
2. 15,78 „ 15,31 „ 2 „ 6,98 „

Das Silicat giebt für sich in 1. 0,977 $\dot{Mg}$ in 2. 0,970 $\dot{Mg}$ auf 1 $\ddot{Si}$, entspricht also der Formel $\dot{R}\ddot{Si}$, während die Thonerde auf 1 $\ddot{Al}$ 3,15 in 1., 3,49 $\dot{H}$ in 2. enthält, was der Formel $\dot{H}_3\ddot{Al}$ entspricht, und wenn man auf die Beschreibung zurücksieht, so würden die Blättchen den beigemengten *Hydrargillit*, die Fasern das Silicat *Enstatit* $\dot{Mg}\ddot{Si}$ andeuten, wogegen bei mangelnder Ausbildung der Unterschied nicht gesehen werden kann.

Die geringen Unterschiede im Wassergehalt sind bei der angegebenen Beschaffenheit des Minerals ganz ohne Belang. Die Formel des Hydrargillit würde in 1. 3,85 p.C. Wasser anstatt 4,04 und in 2. 5,40 Wasser anstatt 6,28 erfordern, desgleichen zeigt auch die den Basen entsprechende nach der Formel $\dot{R}\ddot{Si}$ berechnete Kieselsäure 51,07 in 1. und 45,93 in 2., anstatt der gefundenen 52,28 und 47,35, dass nur ein höchst geringer Unterschied in den Basen vorliegt, wie deren Mengen hätten entsprechend der gefundenen Kieselsäure, gefunden werden sollen, da offenbar die Kieselsäure genauer bestimmt werden konnte als die Basen.

Berechnet man daher die Basen nach der gefundenen Kieselsäure, so würden die Analysen bei einem Gemenge von Enstatit und Hydrargillit ergeben haben müssen:

	1.	2.
Kieselsäure . .	52,28	47,35
Thonerde . .	7,33	10,27
Magnesia . .	31,98	25,49
Eisenoxydul .	3,88	8,16
Manganoxydul .	0,91	2,72
Kalkerde . .	0,29	—
Wasser . . .	3,85	5,40
	100,52	99,39

Wenn hiernach dieses Neolith genannte Mineral nicht als selbstständige Species angesehen werden kann, so bleibt es doch, Dank der genauen Untersuchung Scheerer's ein wissenschaftlich interessantes Vorkommen.

Mit demselben stellte Th. Scheerer ein früher von Kersten beschriebenes und analysirtes Mineral zusammen, welches sich sternförmig krystallinisch im Bruch, krustenartig in der Grube Himmelfahrt bei Freiberg in Sachsen bildet und 25,01 Manganoxyd, 22,90 Eisenoxyd, 18,98 Kieselsäure und 33,00 Wasser enthält. Als Neubildung kann es wohl jenem an die Seite gestellt werden, als Species aber nicht. Jedenfalls wäre wohl eine neue Analyse desselben erwünscht, da die obigen Zahlen zu keiner annehmbaren Formel zu führen scheinen. Die Berechnung giebt 3,166 $\ddot{Mn}$, 2,862 $\ddot{Fe}$, 36,667 $\dot{H}$, 6,327 $\ddot{Si}$ oder 6,028 $\ddot{R}$ u. s. f., oder in annähernd ganzen Zahlen 3 $\ddot{R}$, 18 $\dot{H}$, 3 $\ddot{Si}$, oder 1 $\ddot{R}$, 6 $\dot{H}$, 1 $\ddot{Si}$.

Es dürfte jedoch wahrscheinlich sein, dass das Mineral Mangan- und Eisenoxydul anstatt der Oxyde enthalten habe.

Später beschrieb Th. Scheerer in dem Aufsatze über den polymeren Isomorphismus (Pogg. Ann. **84**, 321) als Neolith ein Mineral von Eisenach, welches Blasenräume in dem Basalt der Stoppelskuppe ausfüllt, theils gelblich, theils grünlichweiss ist, meist schwach durchscheinend das Aussehen des Steinmarkes oder Specksteines hat. Schon das Aeussere dieses Minerals spricht nicht für die Uebereinstimmung mit dem früher Neolith genannten Minerale, wenn auch Th. Scheerer dieselbe Formel nach seiner Theorie des polymeren Isomorphismus daraus entwickelte. Es wurde von Richter 1. und von Scheerer 2. und 3. analysirt und ergab:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	51,44	51,35	51,16
Thonerde . .	8,79	9,02	9,61
Magnesia . .	31,11	30,19	29,65
Eisenoxyd . .	0,88	—	—
Eisenoxydul .	—	0,79	0,82
Kalkerde . .	2,00	1,93	1,91
Wasser . . .	6,50	6,50	6,50
	100,72	99,78	99,65

Bei dem ersten Blick auf diese Zahlen scheint es, als ob diese Analysen zu einer unter sich übereinstimmenden Formel führen könnten, doch zeigt eine einfache Berechnung, dass diess nicht der Fall ist und dass das analysirte Mineral nicht ein gleichartiges Ganzes darstellt. Bei dieser Berechnung wird aber das von Richter angegebene Eisenoxyd als Oxydul in Berechnung gebracht, weil Scheerer auch in beiden Eisenoxydul angab.

Berechnet man nämlich obige Analysen auf gleichen Thonerdegehalt, so ergeben sie:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	56,24	54,71	51,16
Thonerde . .	9,61	9,61	9,61
Magnesia . .	34,01	32,16	29,65
Eisenoxydul .	0,87	0,84	0,82
Kalkerde . .	2,19	2,06	1,91
Wasser . . .	7,11	6,92	6,50

und wenn man der leichteren Uebersicht wegen Magnesia in

entsprechender Menge für Eisenoxydul und Kalkerde in Rechnung bringt:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	56,24	54,71	51,16
Thonerde . .	9,61	9,61	9,61
Magnesia . .	36,05	34,10	31,47
Wasser . . .	7,11	6,92	6,50

Diese letzteren Zahlen zeigen nun deutlich, dass, so wenig auch die Proben abweichen, ein wasserhaltiges Magnesia-Silicat mit einer Thonerdeverbindung gemengt ist, weil mit der zunehmenden Magnesia der Gehalt an Kieselsäure und Wasser zunimmt, doch dürfte es nicht angemessen erscheinen, die Berechnung weiter fort zu führen, um die beiden Silicate zu ermitteln, weil die Analyse Richter's nicht dasselbe Verhältniss der Zunahme zeigt, wie die beiden Scheerer's untereinander. Wollte man sich nur an diese halten, so ergeben sie die Aequivalent-Verhältnisse:

2. 18,24 $\ddot{Si}$, 1,87 $\ddot{Al}$, 17,05 $\dot{Mg}$, 7,69 $\dot{H}$
3. 17,05 „ 1,87 „ 15,73 „ 7,22 „

oder: 2. 19,51 $\ddot{Si}$, 2,00 $\ddot{Al}$, 18,23 $\dot{Mg}$, 8,22 $\dot{H}$
3. 18,24 „ 2,00 „ 16,82 „ 7,72 „

und wenn man aus beiden 2 $\ddot{Al}$, 2 $\ddot{Si}$, 2 $\dot{H}$ hinwegnimmt, so bleiben in

2. 17,51 $\ddot{Si}$, 18,23 $\dot{Mg}$, 6,22 $\dot{H}$
3. 16,24 „ 16,82 „ 5,72 „

oder in: 2. 3 $\ddot{Si}$, 3,12 $\dot{Mg}$, 1,09 $\dot{H}$
3. 3 „ 3,11 „ 1,06 „

woraus man wenigstens ersieht, dass man ohne Zwang das Mineral bei beiden Proben zerlegen kann und zwar in das vorherrschende Magnesia-Silicat mit 3 $\ddot{Si}$, 3 $\dot{Mg}$, 1 $\dot{H}$ und in das untergeordnete Thonerde-Silicat mit 1 $\ddot{Si}$, 1 $\ddot{Al}$, 1 $\dot{H}$, wie es bei der Zersetzung eines basaltischen Gesteins und der angegebenen Neubildung sehr nahe liegt. Wenn man wollte, könnte man dieses Magnesia-Silicat Neolith nennen. Wie sich dazu die von Sandberger, Porth und Herter angegebenen Neolithe verhalten, kann man in Ermangelung von Analysen derselben nicht sagen.

III.

Mittheilungen über den Pyrophyllit, Hydrargillit, Pennin, Chlorit und Klinochlor.

Von

Prof. Dr. A. Kenngott.

C. Rammelsberg hat in seinem Handbuche der Mineralchemie es unbestimmt gelassen, wie die Zusammensetzung des Pyrophyllit aufzufassen sei und es als wahrscheinlich ausgesprochen, dass derselbe von der Zersetzung eines Doppelsilicates herstamme; doch scheint es nicht, dass er damit gemeint haben wollte, man könne den Pyrophyllit als eine Pseudomorphorse betrachten, wogegen sein ganzes Aussehen und seine vollkommene Spaltbarkeit spricht. Es schien mir daher zweckmässig, die vorhandenen Analysen einer vergleichenden Berechnung zu unterwerfen, um zu ersehen, ob eine Formel aufzustellen sei.

Analysirt wurde Pyrophyllit:
von Pyschminsk am Ural von Hermann 1.
von Spaa in Belgien von Rammelsberg 2.
von Westana auf Schonen von Berlin 3. und 4.
aus Chesterfield Cty. in Süd-Carolina von Genth 5. und 6.

Die Resultate sind folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure . .	59,79	66,14	67,77	65,61	64,82	66,01
Thonerde . .	29,46	25,87	25,17	26,09	28,48	28,52
Wasser . . .	5,62	5,59	5,82	7,08	5,25	5,22
Magnesia . .	4,00	1,49	0,26	0,09	0,33	0,18
Kalkerde . .	—	0,39	0,66	0,69	0,55	0,23
Manganoxydul .	—	—	0,50	0,09	—	—
Eisenoxyd . .	1,80	—	0,82	0,70	0,96	0,87
	100,67	99,48	101,00	100,35	100,39	101,03

Berechnet man alle Analysen auf gleichen Thonerdegehalt, so ergeben sie:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure . .	52,16	65,71	69,19	64,63	58,49	59,48
Thonerde . .	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70
Wasser . . .	4,90	5,55	5,94	6,97	4,74	4,70

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Magnesia . .	3,49	1,48	0,27	0,09	0,30	0,16
Kalkerde . .	—	0,39	0,67	0,68	0,50	0,21
Manganoxydul .	—	—	0,51	0,09	—	—
Eisenoxyd . .	1,57	—	0,84	0,69	0,86	0,79

Hieraus ersieht man, dass sie ziemlich differiren und wenn man sie nach dem steigenden Kieselsäuregehalte ordnet, so zeigen sie:

	1.	5.	6.	4.	2.	3.
Kieselsäure . .	52,16	58,49	59,48	64,63	65,71	69,19
Thonerde . .	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70
Wasser . . .	4,90	4,74	4,70	6,97	5,55	5,94
Magnesia . .	3,49	0,30	0,16	0,09	1,48	0,27
Kalkerde . .	—	0,50	0,21	0,68	0,39	0,67
Manganoxydul .	—	—	—	0,09	—	0,51
Eisenoxyd . .	1,57	0,86	0,79	0,69	—	0,84

dass der zunehmende Gehalt an Kieselsäure nicht mit den übrigen Bestandtheilen in Verhältniss steht, höchstens mit dem Wasser, wenn man berücksichtigt, dass die beiden Analysen 3. u. 4. denselben Pyrophyllit betreffen und bei besonderen Bestimmungen des Wassergehaltes desselben 5,62 bis 7,29 p.C. gefunden wurden.

Magnesia, Kalkerde, Manganoxydul und Eisenoxyd beziehen sich, wie auch C. Rammelsberg vermuthete, auf Beimengungen und um eine annähernde Beurtheilung herbeizuführen, kann man, wie die öfters gelbliche Färbung vermuthen lässt, das Eisenoxyd in Verbindung mit Wasser als Limonit in Abzug bringen und die anderen Basen als Magnesia berechnen. Hierdurch erhalten wir für obige Zahlen:

	1.	5.	6.	4.	2.	3.
Kieselsäure . .	52,16	58,49	59,48	64,63	65,71	69,19
Magnesia . .	3,49	0,66	0,31	0,62	1,75	1,04
Wasser . . .	4,64	4,60	4,57	6,85	5,5	5,80

oder wenn wir die Aequivalente dafür setzen auf 5 $\dddot{A}l$:

$\ddot{S}i$	=	17,39	19,49	19,83	21,54	21,90	23,06
$\dot{M}g$	=	1,75	0,33	0,16	0,31	0,88	0,52
$\dot{H}$	=	5,15	5,11	5,08	7,61	6,17	6,44

Da die beiden Analysen 3. und 4. einerseits und die beiden Analysen 5. und 6. andererseits sich auf denselben Pyrophyllit beziehen, so kann man daraus die Mittel nehmen und erhalten auf 5 $\dddot{A}l$:

	1.	5. u. 6.	2.	3. u. 4.
$\ddot{S}i$ =	17,39	19,66	21,90	22,30
$\dot{M}g$ =	1,75	0,24	0,88	0,41
$\dot{H}$ =	5,15	5,09	6,17	7,02

oder auf 1 $\ddot{A}l$:

$\ddot{S}i$ =	3,48	3,93	4,38	4,46
$\dot{M}g$ =	0,35	0,05	0,18	0,08
$\dot{H}$ =	1,05	1,02	1,24	1,40

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass das Resultat der Hermann'schen Analyse mit den anderen nicht in Zusammenhang gebracht werden kann, während die anderen einander sehr nahe stehen und zu der sehr wahrscheinlichen Formel $\ddot{A}l\ddot{S}i_3 + \dot{H}\ddot{S}i$ führen, welche C. F. Naumann (dessen Elemente der Mineralogie 276) gab. Dieselbe erfordert das Verhältniss des Sauerstoffes in $\ddot{S}i$ und in $\dot{H}$ und $\ddot{A}l = 2:1$ und da dasselbe in

5. u. 6.	2.	3. u. 4.
2 : 1,04	1,01	1,005

ist, während in 1. dasselbe 2 : 1,26 hervorgeht, so sieht man auch hieraus, dass für den Pyrophyllit von Pyschminsk eine neue Analyse wünschenswerth ist.

Die Formel $\ddot{A}l\ddot{S}i_3 + \dot{H}\ddot{S}i$ erfordert in 100 Theilen:

Thonerde . . .	28,49
Kieselsäure . .	66,52
Wasser . . .	4,99

und man ersieht daraus, wie nahe die Analysen 2 bis 6 diesen Zahlen stehen und wie mit dem Pyrophyllit die beiden von Walmstedt und Brush analysirten, früher zu Agalmatolith gerechneten Substanzen zusammengehören, welche

	W.	B.
Thonerde . .	28,58	28,97 (Thonerde + Eisenoxyd)
Eisenoxyd . .	0,09	
Kieselsäure . .	65,96	65,95
Wasser . . .	5,16	5,48
Kalkerde . .	0,18	0,22
Magnesia . .	0,15	—
Alkali . . .	—	0,25
	100,12	100,88

ergaben. Die grüne Färbung einzelner mag durch etwas beigemengtes wasserhaltiges Magnesia-Eisenoxydul-Silicat erzeugt sein.

2*

Nachdem ich oben (S. 7) nachgewiesen hatte, dass der mit dem Gibbsit von Richmond vorkommende *Richmondit* als Species mit der Formel $\dot{H}_3\ddot{A}l + \dot{H}_5\dddot{P}$ festzuhalten sei, zeigte mir auch die Berechnung der Analyse, welche R. Hermann (dies. Journ. **40**, 11) von dem *Hydrargillit* im Talkschiefer der Schischimskaja Gora mittheilte, dass derselbe mit etwas Richmondit gemengt ist. Hermann fand nämlich darin:

Thonerde . . .	64,03
Wasser . . .	34,54
Phosphorsäure .	1,43

Auf 1,43 Phosphorsäure kommen nach der Formel des Richmondit 1,03 Thonerde und 1,45 Wasser. Werden diese abgezogen, so bleiben 63,00 Thonerde und 33,09 Wasser, für den Hydrargillit und 63,00 Thonerde erfordern genau 33,09 Wasser, um Hydrargillit zu bilden, wonach also jener Hydrargillit 3,91 p.C. Richmondit beigemengt enthielt und die Formel des Richmondit eine neue Bestätigung erhält.

Nachdem Herr Dr. V. Wartha, wie ich in meinem Buche (die Minerale der Schweiz, S. 288) mittheilte, die für Byssolith gehaltenen den Pennin begleitenden feinen nadel- bis haarförmigen Kryställchen analysirt und darin 54,000 Kieselsäure, 25,366 Kalkerde, 17,720 Magnesia, 2,736 Eisenoxydul, 0,535 Thonerde, 0,450 Glühverlust und Spuren von Mangan gefunden hatte, wonach dieselben dem Diopsid angehören, theilte er (dies. Journ. **99**, 84) zwei Analysen von Pennin desselben Fundortes, vom Findelengletscher bei Zermatt mit:

	1.	2.	Mittel
Kieselsäure . .	32,16	32,87	32,51
Thonerde . . .	14,81	14,29	14,55
Eisenoxydul . .	4,97	4,94	4,96
Magnesia . . .	33,99	34,03	34,01
Wasser	14,07	14,07	14,07
	100,00	100,20	100,10

Der Pennin zu Analyse 1. war frei von Kalkerde, die Magnesia wurde aus dem Verluste berechnet, der zu 2. enthielt 0,21 p.C. Kalkerde, welche zur Magnesia gerechnet wurde. Da nun die Kalkerde von dem beigemengten Diopsid

herrührt, und derselbe, das Eisenoxydul zur Magnesia gerechnet, 0,21 Kalkerde, 0,15 Magnesia, 0,45 Kieselsäure erfordert, so müssten diese Zahlen (0,21 Kalkerde auch = 0,15 Magnesia gerechnet, also 0,30 Magnesia) abgezogen werden, wonach für den Pennin 32,42 Kieselsäure, 14,29 Thonerde, 4,94 Eisenoxydul, 33,73 Magnesia, zusammen 85,38 bleiben, anstatt 86,13 obiger Analyse. Bei dem Wassergehalt 14,07 würden 85,93 p.C. Rest bleiben und wenn nun die 85,38 auf 85,93 umgerechnet werden, so ergäbe die 2. Analyse und das Mittel daraus und aus obiger erster:

	2.	Mittel
Kieselsäure . . .	32,63	32,40
Thonerde . . .	14,38	14,60
Eisenoxydul . . .	4,97	4,97
Magnesia	33,95	33,97
Wasser	14,07	14,07
	100,00	100,01

Hiernach reihen sich diese Analysen an die früheren des Pennin, den höchsten Gehalt an Thonerde ergebend. Sie veranlassten mich, noch einmal die Pennin-Analysen zu vergleichen, um zu einer endgiltigen Formel zu gelangen. Wir besitzen nämlich nachfolgende Analysen: 1. des von Zermatt nach E. Schweizer (Mittel aus 2 Analysen), 2. des aus dem Nikolaithale (also ebendaher) nach A. Mac Donnel, 3. des von der Rympfischweng am Findelengletscher bei Zermatt von V. Merz, 4. des von Zermatt nach Marignac (Mittel aus 2 Analysen), 5. des aus dem Binnenthale nach Marignac, 6. des von der Rimpfischweng nach F. Piccard, 7. des vom Findelengletscher nach Wartha (Mittel aus 2 Analysen).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
33,45	33,64	33,37	33,38	33,40	33,95	32,40	Kieselsäure
9,51	10,64	11,36	13,33	13,39	13,46	14,60	Thonerde
32,69	34,95	35,37	34,39	33,56	33,71	33,97	Magnesia
11,33	8,83	7,96	5,25 *)	6,62	5,51 *)	4,97	Eisenoxydul
12,04	12,40	11,94	12,77	12,38	12,52	14,07	Wasser
99,02	100,46	Spur	0,16 **)	—	0,22 **)	—	Chromoxydul
		100,00	99,28	99,35	99,37	100,01	

*) Das gefundene Eisenoxyd als Eisenoxydul berechnet.

**) Das gefundene Chromoxyd als Oxydul berechnet.

Die Berechnung, wobei das Chromoxydul zum Eisenoxydul gerechnet ist, führt zu:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\ddot{Si}$	=	11,15	11,21	11,12	11,13	11,13	11,32	10,80
$\dddot{Al}$	=	1,85	2,07	2,21	2,59	2,61	2,62	2,84
$\dot{Fe}$	=	3,15	2,45	2,21	1,50	1,84	1,59	1,38
$\dot{Mg}$	=	16,34	17,07	17,68	17,19	16,78	16,85	16,98
$\dot{H}$	=	13,38	13,78	13,80	14,19	13,75	13,91	15,63

oder wenn man alle Analysen auf gleichen Kieselsäuregehalt 12 $\ddot{Si}$ berechnet:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\ddot{Si}$	=	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
$\dddot{Al}$	=	1,99	2,22	2,38	2,79	2,81	2,78	3,16
$\dot{Fe}$	=	3,39	2,62	2,38	1,62	1,97	1,69	1,53
$\dot{Mg}$	=	17,59	18,27	19,08	18,53	18,09	17,86	18,87
$\dot{H}$	=	14,40	14,75	14,90	15,30	15,73	14,75	17,36

Bei dem Anblick dieser Zahlen könnte man unwillkürlich veranlasst werden, an ein Vertreten der Thonerde durch Eisenoxyd zu denken, weil mit dem steigenden Thonerdegehalt der Eisenoxydulgehalt abnimmt, doch wenn man probeweise das Oxydul in Oxyd umänderte und zur Thonerde fügte, so würde die Reihe:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
3,68	3,53	3,57	3,58	3,63	3,79	3,92

verglichen mit der Reihe, welche probeweise Magnesia und Eisenoxydul summirt enthält:

20,98	20,89	21,46	20,15	19,55	20,06	20,40

zeigen, dass man dem Eisenoxydul, welches auch durch die Mehrzahl der Analysen constatirt ist, den Vorzug geben muss.

Da es jedoch offenbar auffällt, dass trotz des schwankenden Thonerdegehaltes der Magnesiagehalt (inclusive Eisenoxydul) ziemlich constant ist, und man nicht anzunehmen berechtigt ist, dass der schwankende Thonerdegehalt Fehlern bei der Bestimmung zuzuschreiben sei, welche sich in anderer Weise geltend machen würden, so glaube ich, dass, wie die später resultirende Formel zeigen wird, das Magnesia-Silicat $\dot{Mg}\ddot{Si}$ durch $\dddot{Al}$ vertreten wird, gerade wie in Eisenoxyd beispielsweise $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ als Stellvertreter angenommen wird.

Bei dieser Voraussetzung können wir $\dot{Al}\dddot{Al}$ entsprechend $\dot{Mg}$ und $\ddot{Si}$ einsetzen und es ergeben dann die Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\ddot{S}i$ =	13,99	14,22	14,38	14,79	14,78	14,81	15,16
$\dot{M}g$ =	22,97	23,11	23,84	22,94	22,33	22,87	23,56
$\dot{H}$ =	14,40	14,75	14,90	15,30	14,75	15,73	17,36

oder auf 2 $\ddot{S}i$ alle umgerechnet:

$\ddot{S}i$ =	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
$\dot{M}g$ =	3,28	3,25	3,32	3,10	3,02	3,08	3,11
$\dot{H}$ =	2,07	2,08	2,08	2,07	1,99	2,12	2,29

Aus diesen Verhältnissen kann man wohl ohne Anstand entnehmen, dass der Pennin zu betrachten ist als $\dot{M}g\dot{H}_2$ + $\dot{M}g\ddot{S}i$, worin $\ddot{A}l$ als wechselnder Stellvertreter von $\dot{M}g\ddot{S}i$ vorkommt.

Zu dieser Formel führt auch das früher Talk genannte Mineral von Snarum in Norwegen, welches C. Rammelsberg analysirte und darin 34,88 Kieselsäure, 12,48 Thonerde, 54,02 Magnesia, 5,23 Eisenoxydul, 13,68 Wasser fand. Die Berechnung giebt 11,63 $\ddot{S}i$, 2,43 $\ddot{A}l$, 17,01 $\dot{M}g$, 1,45 $\dot{F}e$, 15,20 $\dot{H}$ und bei gleicher Durchführung bezüglich der Thonerde auf 2 $\ddot{S}i$, 2,97 $\dot{R}$ und 2,16 $\dot{H}$.

Wenden wir uns zu den *Chlorit* genannten Mineralen, unter welchen der *Leuchtenbergit* obenan steht, welcher optisch einachsig und negativ wie die Pennine ist, so würde zunächst dieser, von der Schischimskaja Gora bei Slatoust am Ural stammend, und nach Hermann's Analyse 32,35 Kieselsäure, 18,00 Thonerde, 32,29 Magnesia, 4,37 Eisenoxydul, 12,50 Wasser enthaltend bei der Berechnung 10,78 $\ddot{S}i$, 3,50 $\ddot{A}l$, 16,15 $\dot{M}g$, 1,21 $\dot{F}e$, 13,98 $\dot{H}$ und schliesslich auf 2 $\ddot{S}i$, 2,92 $\dot{R}$ und 1,95 $\dot{H}$ ergeben. Als Pennin betrachtet, würde er der an Thonerde reichste und an Eisenoxydul ärmste den Schluss derselben bilden, während das Mineral von Snarum in obiger Reihenfolge zwischen 3 und 4 zu stehen käme.

Von *Chlorit* besitzen wir nachfolgende Analysen: 1. des vom St. Gotthard nach Varrentrapp, 2. des von St. Christophe im Thale von Bourg d'Oisans im Dauphiné nach Marignac, 3. des von Gumuch Dagh in Klein-Asien nach L. Smith, 4. des aus dem Zillerthale in Tirol nach F. v. Kobell, 5. des von Rauris im Pinzgau nach demselben, 6. des von den Bergen der sieben Seen bei Allemont im Dauphiné Marignac, 7. des vom Greiner in Tirol nach F. v. Kobell, 8. des von den

Grabner Wiesen in Ober-Steiermark nach K. v. Hauer, 9. des vom St. Gotthard nach C. Rammelsberg, 10. des von der Steele's Grube in Montgomery Cty. in Nord-Carolina in den Vereinigten Staaten Nordamerikas nach F. A. Genth, 11. des dem Aphrosiderit ähnlichen Minerals von der Rotheisensteingrube Bonscheuer bei Muttershausen in Nassau nach E. Erlenmeyer.

	Kieselsäure	Thonerde	Magnesia	Eisenoxydul	Wasser
1.	25,367	18,496	17,086	28,788	8,958
2.	26,88	17,52	13,84	29,76	11,33
3.	27,20	18,62	17,64	23,21	10,61
4.	27,32	20,69	24,89	15,23 *)	12,00
5.	26,06	18,47	14,69	26,87 **)	10,45
6.	27,14	19,19	16,78	24,76	11,50
7.	26,51	21,81	22,83	15,00	12,00
8.	26,08	20,27	10,00	32,91	10,06
9.	25,12	22,26	17,41	23,11 ***)	10,70
10.	24,90	21,77	12,78	28,35 †)	10,59
11.	25,72	20,69	11,70	27,79 ††)	10,05

Die Berechnung der Aequivalente ergiebt:

	$\ddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Fe}$	$\dot{H}$
1.	8,456	3,598	8,542	7,997	9,957
2.	8,96	3,41	6,92	8,27	12,59
3.	9,07	3,62	8,82	6,45	11,79
4.	9,11	4,03	12,44	4,36 †††)	13,33
5.	8,69	3,59	7,34	7,64 †††)	11,61
6.	9,05	3,73	8,39	6,88	12,78
7.	8,84	4,24	11,41	4,17	13,33
8.	8,69	3,94	5,00	9,14	11,18
9.	8,37	4,33	8,70	6,69 †*)	11,89
10.	8,30	4,23	6,39	8,20 †††)	11,77
11.	8,57	4,02	5,85	8,72 †*)	11,17

Berechnen wir diese Analysen sogleich in der Weise, dass wie bei dem Pennin angegeben wurde $\dddot{Al} = \dot{Al}.\ddot{Al}$ als Stellvertreter von $\dot{R}\ddot{Si}$ betrachtet wird, so ergeben sie:

*) und 0,47 Manganoxydul.
**) und 0,62 $\dot{Mn}$, 2,24 Unzersetztes.
***) und 1,09 Eisenoxyd.
†) und 1,15 Manganoxydul.
††) und 4,01 Eisenoxyd.
†††) mit $\dot{Mn}$.
†*) mit Einrechnung des angegebenen Eisenoxydes.

	$\ddot{Si} + \dddot{Al}$	$\dot{R} + \dddot{Al}$	$\dot{H}$
1.	12,054	20,137	9,957
2.	12,37	18,60	12,59
3.	12,69	18,89	11,79
4.	13,14	20,83	13,33
5.	12,28	18,57	11,61
6.	12,78	19,00	12,78
7.	13,08	19,82	13,33
8.	12,63	18,08	11,18
9.	12,60	19,72	11,89
10.	12,53	18,82	11,77
11.	12,59	19,59	11,17

und wenn überall $2\ddot{Si}$, oder $2(\ddot{Si},\dddot{Al})$ gerechnet wird:

1.	$2\ \ddot{Si}$	$3{,}24\ \dot{R}$	$1{,}65\ \dot{H}$
2.	2 „	3,01 „	2,04 „
3.	2 „	2,98 „	1,86 „
4.	2 „	3,17 „	2,03 „
5.	2 „	3,02 „	1,89 „
6.	2 „	2,97 „	2,00 „
7.	2 „	3,03 „	2,04 „
8.	2 „	2,86 „	1,77 „
9.	2 „	3,13 „	1,90 „
10.	2 „	3,00 „	1,88 „
11.	2 „	3,11 „	1,77 „

Hieraus ergiebt sich also wieder dieselbe Formel, wie bei dem Pennin $\dot{R}\dot{H}_2 + 2\dot{R}\ddot{Si}$, worin die Thonerde $\dddot{Al}$ einen Theil des Silicates $\dot{R}\ddot{Si}$ vertritt. Ich muss gestehen, dass ich mit einem gewissen Bedenken an die Berechnung der Analysen ging und durch das Resultat um so mehr überrascht wurde.

Wenn nun *Pennin* und *Chlorit*, beide als hexagonal krystallisirende Species dieselbe Formel $\dot{R}\dot{H}_2 + 2\left\{\begin{matrix}\dot{R}\ddot{Si}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right.$ ergeben haben, so würde die Frage sein, worin sie sich als Species eines und desselben Genus unterscheiden. Rechnet man den Leuchtenbergit noch zu dem Pennin, so ist der Pennin wesentlich $\dot{Mg}\dot{H}_2 + 2\dot{Mg}\ddot{Si}$, worin $^1/_7$ bis $^1/_4$ des Silicates $\dot{Mg}\ddot{Si}$ durch $\dddot{Al}$ vertreten ist, während $^1/_6$ bis $^1/_{14}$ der Magnesia durch Eisenoxydul vertreten ist. Im Chlorit würde ungefähr die Hälfte des Silicates $\dot{Mg}\ddot{Si}$ durch $\dddot{Al}$ vertreten sein, während etwa $^1/_4$ bis $^2/_3$ der Magnesia durch Eisenoxydul vertreten ist, indem bei Penninen der Thonerdegehalt von etwa 10 bis 18 p.C.,

bei Chloriten 18 bis 22 p.C., bei Penninen der Eisenoxydulgehalt von etwa 11 bis 4 p.C., bei Chloriten 15 bis 30 p.C. gefunden wurde. Der Pennin würde sich zum Chlorit verhalten, wie der Diopsid zum Augit.

Zum Chlorit würden noch zwei Minerale zu rechnen sein, deren Analysen nur annähernd zu obiger Formel führen, nämlich ein als fasriger Chlorit bezeichnetes aus dem Porphyr von la Grève bei Mielin in den Vogesen, analysirt von Delesse, und ein chloritähnliches Mineral von Planitz bei Zwickau in Sachsen, analysirt von demselben. Ihre Analysen ergaben:

Kieselsäure . .	31,07	29,45
Thonerde . .	15,47	18,25
Magnesia . .	19,14	15,32
Eisenoxydul .	19,86	22,47
Kalkerde . .	0,46	0,45
Wasser . . .	11,55	12,57

und die Berechnung führt zu:

10,36 $\ddot{Si}$ 3,01 $\ddot{Al}$		13,37 $\ddot{Si}, \ddot{Al}$	2
9,57 $\dot{Mg}$ 5,52 $\dot{Fe}$ 0,16 $\dot{Ca}$	15,25	18,26 $\dot{R}, \ddot{Al}$	2,73
12,83 $\dot{H}$		12,83 $\dot{H}$	1,92
9,82 $\ddot{Si}$ 3,55 $\ddot{Al}$		13,37 $\ddot{Si}, \ddot{Al}$	2
7,66 $\dot{Mg}$ 6,24 $\dot{Fe}$ 0,16 $\dot{Ca}$	14,06	17,61 $\dot{R}, \ddot{Al}$	2,63
13,97 $\dot{H}$		12,97 $\dot{H}$	2,07

doch die Beschaffenheit solcher Substanzen verspricht nicht immer ein genaues Resultat, wie man auch schon aus den oben angeführten Analysen vom St. Gotthard nach Varrentrapp und Rammelsberg ersah.

Auch die vom Chlorit getrennten *Klinochlore* ergeben die gemeinsame Formel. Berechnen wir in gleicher Weise die nachfolgenden Analysen des Klinochlors: 1. des von der Mineralgrube Achmatowsk am Ural nach H. v. Struve (Mittel aus 2 Analysen), 2. des vom Schwarzenstein im Zillerthal in Tirol

nach F. v. Kobell, 3. des vom Passe Pertuis bei Liesey in den Vogesen nach Delesse, 4. des von Markt Leugast bei Bayreuth nach F. v. Kobell, 5. des vom Flusse Balschoi Iremel im District Slatoust am Ural nach R. Hermann, 6. des aus dem Zillerthal in Tyrol nach Brüel, 7. des von Achmatowsk nach F. v. Kobell, 8. des von demselben Fundorte nach Varrentrapp, 9. des aus Chester Cty. in Pennsylvanien nach W. J. Craw, 10. des von Mauléon in den Pyrenäen nach Delesse, 11. des aus dem Alathale in Piemont, nach Marignac, 12. des aus dem District Slatoust nach demselben, 13. des von Brosso im Alathale in Piemont nach Damour, welche ergaben:

	Kieselsäure	Thonerde	Magnesia	Eisenoxydul	Wasser
1.	31,58	13,75	35,94	5,38 *)	12,70
2.	32,68	14,57	13,11	5,97 **)	12,10
3.	33,23	14,78	30,76	5,65 ***)	10,21
4.	33,49	15,37	32,94	4,25 †)	11,50
5.	30,80	17,27	37,08	— ††)	12,30
6.	31,466	16,666	32,564	5,974 †††)	12,425
7.	31,14	17,14	34,40	3,85 †*)	12,20
8.	30,376	16,966	33,972	4,374	12,632
9.	31,344	17,467	33,44	— ††*)	12,599
10.	32,1	18,5	36,7	0,6	12,1
11.	30,01	19,11	33,15	— †††*)	12,52
12.	30,27	19,89	33,13	— *†)	12,54
13.	33,67	20,37	29,49	6,37	10,10

Die Berechnung der Aequivalente giebt mit Einrechnung des Eisenoxydes als Eisenoxydul, des Chromoxydes als Oxydul und dieser, sowie von Mn zu Fe und der Kalkerde zur Magnesia:

*) und 0,05 Kalkerde.
**) und 0,28 Manganoxydul, 1,02 Unzersetztes.
***) und 1,34 Chromoxydul, 1,39 Manganoxydul, 1,86 Kalkerde.
†) und 2,30 Eisenoxyd, 0,55 Chromoxyd.
††) und 1,37 Eisenoxyd.
†††) und 0,011 Manganoxydul.
†*) und 0,53 Manganoxydul, 0,85 Unzersetztes.
††*) und 3,855 Eisenoxyd, 1,686 Chromoxyd.
†††*) und 4,81 Eisenoxyd.
*†) und 4,42 Eisenoxyd.

	$\ddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Fe}$	$\dot{H}$
1.	10,53	2,68	17,99	1,50	14,33
2.	10,89	2,80	16,55	1,74	13,44
3.	11,08	2,88	16,04	2,35	11,34
4.	11,16	2,99	16,47	1,90	12,78
5.	10,27	3,36	18,54	0,34	13,67
6.	10,49	3,24	16,28	1,66	13,81
7.	10,38	3,33	17,20	1,22	13,55
8.	10,125	3,30	16,99	1,22	14,03
9.	10,448	3,40	16,72	1,40	14,00
10.	10,7	3,60	18,35	0,17	13,44
11.	10,0	3,72	16,57	1,20	13,91
12.	10,09	3,87	16,56	1,11	13,93
13.	11,22	3,96	14,74	1,77	11,22

Berechnen wir diese Zahlen, welche an die des Pennin erinnern weiter in derselben Weise wie bei Pennin, $\dddot{Al}$ zerlegend in $\dot{Al}$ und $\ddot{Al}$ und $\ddot{Al}$ zu $\ddot{Si}$, $\dot{Al}$ zu $\dot{R}$ fügend, so ergeben sie:

	$\ddot{Si}, \ddot{Al}$	$\dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Al}$	$\dot{H}$
1.	13,21	22,17	14,33
2.	13,69	21,09	13,44
3.	13,96	21,27	11,34
4.	14,15	21,36	12,78
5.	13,63	22,24	13,67
6.	13,73	21,18	13,81
7.	13,71	21,75	13,55
8.	13,43	21,81	14,03
9.	13,85	21,52	14,00
10.	14,30	22,12	13,44
11.	13,72	21,49	13,91
12.	13,96	21,54	13,93
13.	15,18	22,47	11,22

Wird schliesslich überall 2($\ddot{Si}, \ddot{Al}$) gesetzt, so erhält man:

1.	2 $\ddot{Si}, \ddot{Al}$	3,36 $\dot{R}, \dot{Al}$	2,17 $\dot{H}$
2.	2 „	3,08 „	1,96 „
3.	2 „	3,05 „	1,62 „
4.	2 „	3,02 „	1,81 „
5.	2 „	3,26 „	2,01 „
6.	2 „	3,09 „	2,01 „
7.	2 „	3,17 „	1,97 „
8.	2 „	3,26 „	2,09 „
9.	2 „	3,11 „	2,02 „

10.	2 $\ddot{Si}$, $\ddot{Al}$	3,09 $\dot{R}$, $\ddot{Al}$	1,89 $\dot{H}$
11.	2 „	3,13 „	2,03 „
12.	2 „	3,09 „	1,99 „
13.	2 „	2,96 „	1,48 „

Man ersieht hieraus, dass auch die Klinochlore der allgemeinen Formel $\dot{Mg}\dot{H}_2 + 2\dot{Mg}\ddot{Si}$ entsprechen, worin eine wechselnde Menge von $\dot{Mg}\ddot{Si}$ durch $\ddot{Al}$ ersetzt wird und wenig $\dot{Mg}$ durch $\dot{Fe}$, $\dot{Cr}$ und $\dot{Ca}$. In Betreff der letzteren dürfte noch einiger Zweifel zulässig sein und die Anwesenheit von $\dot{Ca}$ durch Beimengung bedingt sein. Dass einzelne der obigen Analysen erheblicher abweichen, als man für wünschenswerth erachtet, darf hier um so weniger auffallen, so wenig wie bei den Chloriten, wenn man bedenkt, dass die analysirten Minerale von verschiedenen Fundorten und von verschiedener Güte gewesen sind, während bei dem Pennin von demselben Fundorte die Differenzen gleich sind, immerhin aber geringer als bei jeder anderen Formel. Bei den Klinochloren sieht man auch, dass die Resultate 1, 7, 8, 12, welche sich auf nahezu denselben Klinochlor beziehen, untereinander ebenso abweichen, wie die Klinochlore im Allgemeinen.

Wenn nun Pennine, Chlorite und Klinochlore bei derselben Berechnungsweise ihrer Analysen, deren Zahl sich auf 35 beläuft, anstatt 3$\dot{Mg}$ bei 17 Analysen 3,09 — 2,92, bei 26 Analysen 3,17—2,86, anstatt 2$\dot{H}$ bei 21 Analysen 2,08—1,90, bei 29 Analysen 2,17—1,81 ergeben, so kann man das Resultat befriedigend nennen. Die grössten Differenzen 3,32 anstatt 3 bei Pennin desselben Fundortes, welcher überhaupt Schwankungen von 3,02—3,32 ergab, 3,36 anstatt 3 bei Klinochlor desselben Fundortes, welcher 3,09 — 3,36 ergab, 2,73 und 2,63 bei den beiden als wahrscheinlich zum Chlorit gehörig bezeichneten, 2,29 $\dot{H}$ anstatt 2 bei Pennin, der Schwankungen zwischen 1,99—2,29 zeigte, 1,65 bei Chlorit vom St. Gotthard, der auch 1,90 ergab, 1,62 bei einem Klinochlor, für den keine vergleichende Analyse vorliegt, und 1,48 für Klinochlor aus dem Alathale, der auch 2,03 ergab — lassen sich bei der Natur und dem Vorkommen der betreffenden Minerale sehr erklärlich finden und ausserdem darf man wohl auch die Analysen selbst verschieden werthen, weil die Trennung der

einzelnen Bestandtheile und die Bestimmung des Wassergehaltes gewissen Schwierigkeiten unterliegt.

Was schliesslich die von mir früher aufgestellte Formel der Pennin, Chlorit und Klinochlor genannten Minerale betrifft, welche ich aus den verschiedenen Analysen berechnete und welche gleichfalls schon dem wechselnden Verhältniss der Thonerde Rechnung trug, welcher ich aber die jetzt gefundene unbedingt vorziehe, so zeigt die Vergleichung, wie nahe sie dem jetzt erlangten Resultate der Berechnung liegt.

Ich berechnete damals die Formel $\dot{H}\ddot{Al} + m(3\dot{R}\dot{H} + 2\dot{R}\ddot{Si})$ und diese ergiebt, wenn Kieselsäure $\ddot{Si}$ geschrieben wird $\dot{H}\ddot{Al} + m(5\,\dot{R}, 3\,\ddot{Si}, 3\,\dot{H})$ oder

$$3m\ddot{Si} + 1\ddot{Al} + 5m\dot{R} + (3m + 1)\dot{H} \text{ oder}$$

wenn $\ddot{Al} = \dot{R}\ddot{Si}$ angenommen in $\dot{Al}$ und $\ddot{Al}$ zerlegt wird

$$(3m + 1)\ddot{Si}, \ddot{Al} + (5m + 1)\dot{R}, \dot{Al} + (3m + 1)\dot{H} \text{ oder}$$

$$2\ddot{Si}, \ddot{Al} + \frac{10m + 2}{3m + 1}\dot{R}\dot{Al} + 2\dot{H}.$$

Nach der jetzigen Formel ist das Verhältniss $2\ddot{Si}, \ddot{Al} + 3\dot{R}, \dot{Al} + 2\dot{H}$ berechnet worden und weil damals m schwankend von 2 bis 0,6 gefunden wurde, so würde die alte Formel 3,14 bis 2,86 $\dot{R}, \dot{Al}$ ergeben haben, während die neue Berechnung zeigt, dass die wirklich vorkommenden Schwankungen in diesem Theile in allen drei Species gleichmässige sind und ebenso den Wassergehalt betreffen, daher mehr die Folge der Beimengungen oder der Bestimmung selbst sind. Ausserdem ist aber noch eine andere Ursache, welche mir die Formel $\dot{R}\dot{H}_2 + 2\dot{R}\ddot{Si}$, worin eine Vertretung von $\dot{R}\ddot{Si}$ durch $\ddot{Al} (= \dot{Al} . \ddot{Al})$ die Pennin, Klinochlor und Chlorit genannten Minerale bedingt, vorzüglicher erscheinen lässt, nämlich der innige Zusammenhang, welcher durch diese Formulirung mit dem Vorkommen der Minerale hervortritt.

Der Serpentin nämlich hat die Formel $\dot{Mg}\dot{H}_2 + 2\dot{Mg}\ddot{Si}$, die Anwesenheit von Thonerde bedingt die Existenz des Pennin, Klinochlor, Chlorit und Kämmererit, welchen Mineralen die Formel $\dot{Mg}\dot{H}_2 + 2\left\{\begin{matrix}\dot{Mg}\ddot{Si}\\ \ddot{Al}\end{matrix}\right\}$ entspricht und welche sich durch wechselnden Thonerdegehalt charakterisiren, während

$\dot{F}e$, $\dot{C}r$ und $\dot{M}n$ als Stellvertreter für $\dot{M}g$, sowie $\dot{F}e$ in den Serpentinen vorhanden sind, die Anwesenheit von Kalkerde bedingt die Existenz des Diopsid $\left.\begin{matrix}\dot{M}g\\\dot{C}a\end{matrix}\right\}\ddot{S}i$, dessen Formel unmittelbar in der allgemeinen Formel $\dot{R}\dot{H}_2 + \dot{R}\ddot{S}i$ liegt, sowie die Anwesenheit von Strahlstein genannten Amphibolen, welche entweder ebenso wie Augit nach der Formel $\dot{R}\ddot{S}i$ zusammengesetzt betrachtet oder nur wenig davon in der Zusammensetzung abweichend angesehen werden, die Granatformel $3\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}$ liegt jenen Silicaten auch nahe und die Anwesenheit des Kalkeisengranates mit Pennin, des Kalkthongranates mit Klinochlor ist interessant genug, um nur erwähnt werden zu dürfen, der Uebergang der Penninschiefer oder der Schiefer, welche aus Pennin und Strahlstein bestehen, in Serpentin, sowie noch andere paragenetische Verhältnisse weisen auf den unmittelbarsten Zusammenhang der genannten und noch anderer Minerale hin, und je übereinstimmender die Glieder sind, aus denen sie zusammengesetzt erscheinen, um so wahrscheinlicher sind ihre Formeln. Es sind daher auch die geringen Differenzen, welche Pennin, Klinochlor und Chlorit nach obiger Berechnung zeigten, um ihnen die Formel $\dot{M}g\dot{H}_2 + 2\left\{\begin{matrix}\dot{M}g\ddot{S}i\\\ddot{A}l\end{matrix}\right.$ geben zu können, sehr leicht erklärlich, weil solche Minerale vorhanden sind, welche sie hervorrufen, und wenn man in dieser Richtung die Untersuchungen weiter fortsetzen wird, so werden diese gewiss dazu beitragen, zu zeigen, wie die paragenetischen Species auch bezüglich ihrer Zusammensetzung einander nahe liegen, um durch Schwankung in den anwesenden Mengen so oder so aufzutreten.

IV.

Analysen einiger neuer Mineralien.

Von

L. R. v. Fellenberg.

1) Grünes Mineral aus dem Berner Oberland.

Die Umstände des Fundes des Steines, dessen Analyse im Folgenden mitgetheilt werden soll, sind nicht genau bekannt; jedoch soll er auf der Moräne des unteren Grindelwaldgletschers aufgelesen, und durch den Sohn des Herrn Pfarrer Gerwer, früher in Grindelwald, jetzt in Spiez, demselben gebracht worden sein. In meine Hände kam der Stein mit der Bezeichnung eines grünen Talkes, und dafür konnte er nach seinem äusseren Ansehen gehalten werden, bis mir die chemische Analyse zeigte, dass er gar nicht in die Gruppe der Talkgesteine gehöre.

Die Farbe des Minerales ist helllauchgrün oder meergrün; sein Gefüge ist krystallinisch-wellig-schieferig: in der Richtung der Schiefern ziemlich leicht in unebene Stücke spaltbar; nach allen anderen Richtungen zeigt er sich zähe und wenig zerbrechlich; dagegen lassen sich kleinere Stücke und Splitter im Agatmörser ohne vorheriges Zerklopfen, leicht und ohne Geräusch zum feinsten weichen Mehle zerdrücken. Der Bruch ist splittrig bis schieferig. Das Mineral ist stark durchscheinend, in dünnen Blättchen fast durchsichtig, was der Oberfläche ein grün und weiss geflecktes Aussehen giebt.

Das Mineral ist nur auf frischen Bruchflächen mit einem merklichen Wachsglanze versehen. Seine Härte ist etwas geringer als die des Flussspathes, von dem es geritzt wird, etwa 3,7—3,8. Das specifische Gewicht, bei 14° R. mittelst kleiner Bruchstücke bestimmt, wurde = 2,85 gefunden.

Vor dem Löthrohre verhält es sich folgendermassen: Dünne Splitter der stärksten Gluth ausgesetzt schmelzen nicht, werden aber weiss und undurchsichtig, und runden sich an den schärfsten Kanten ein wenig ab. Wird Steinpulver mit Kobaltsolution befeuchtet und stark geglüht, so nimmt es eine

schön blaue Färbung an. Die Löthrohrflamme wird bei diesen Proben deutlich violett gefärbt, mit gelblichem Rande. Von Borax und Phosphorsalz wird das Mineral leicht zur farblosen Perle gelöst, letztere trüb von Kieselerde. Mit Soda schmilzt das Mineral zu einer trüben Schlacke zusammen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das äusserst feingeriebene Steinpulver zwar langsam aber vollständig zersetzt. Eine durch Zersetzen mit Schwefelsäure vorgenommene qualitative Untersuchung des Minerales ergab als dessen Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Kalkerde, Magnesia und Alkalien. Eine specielle Prüfung des Minerales auf Fluor, durch Schmelzen in einem Proberöhrchen mit geschmolzenem Phosphorsalz liess nicht die geringste Spur von Fluor erkennen.

Die genaue Erforschung des Minerales als eines neuen, erforderte die Ausführung von vier Analysen, um so mehr, als sich hartnäckig ein Ueberschuss von etwa 2% einstellte, dessen Grund ich trotz aller angewandten Mühe und Sorgfalt nicht ausfindig machen konnte, und der sich auch im Endergebniss wiederfindet.

Von den vier Analysen wurde eine durch Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien, die zweite mittelst Fluorwasserstoffsäure, und die dritte und vierte durch Schmelzen mit Chlorcalcium ausgeführt.

A. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien.

Ein Gramm äussert fein geriebenen Minerales wurde in einem kleinen Platintiegel abgewogen, derselbe wohlverschlossen in einen grössern gebracht, dessen leerer Raum mit Kohlenstückchen angefüllt, und welcher durch einen dichtschliessenden Deckel verschlossen war. Dieser wurde nun über der Plattner'schen Spinne der stärksten Gluth der Weingeistlampe ausgesetzt, und nach völligem Erkalten des innern Tiegels derselbe gewogen. Der Gewichtsverlust wurde als Wasser in Rechnung gebracht. Der Rand des äussern, sowie des innern Tiegels waren rein von einem weissen Beschlage, was die Abwesenheit von Fluor im Minerale bestätigt. Der geglühte Inhalt des Tiegels war nicht im Geringsten an Farbe verändert noch zusammengesintert. Er wurde hierauf mit

5 Grammen eines Gemenges aus gleichen Theilen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse durch Salzsäure zersetzt und die Analyse nach üblicher Weise vollendet. Sowohl die Kieselsäure als die Thonerde wurden durch sorgfältiges Auswaschen, letztere durch mehrmaliges Auflösen in Salzsäure und Ausfällen durch Ammoniak auf den höchsten Grad der Reinheit gebracht, und die Kieselsäure durch Auflösen und Verflüchtigung mit Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft.

B. Durch Auflösen in Flusssäure.

Ein Gramm Gesteinpulver wurde in einer Platinschale mit überschüssiger, schwach rauchender Flusssäure versetzt und nach mehrstündigem Stehen, nach Zusatz von reiner Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne verdunstet und ein Theil der Schwefelsäure weggeraucht. Die erkaltete Masse wurde mit Salzsäure befeuchtet, mit viel Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt, bis Alles bis auf einen kleinen, weissen, schweren Rückstand, der sich als schwefelsaure Baryterde erwies, klar aufgelöst war. Das klare Filtrat wurde nach üblichen Methoden weiter analysirt und Thonerde, Eisen- und Manganoxydul, Magnesia und Alkalien bestimmt.

C. Durch Schmelzen mit Chlorcalcium.

Je ein Gramm wurde, das eine Mal nach vorhergegangener Glühung zur Bestimmung des Wassers mit 0,5 Grm. reiner Kalkerde und 2,50 Grm. Chlorcalcium geschmolzen und nach der früher angegebenen Methode die Alkalien als Chlormetalle bestimmt. (Mittheilungen d. Berner naturforsch. Gesellsch. Nr. 595, pag. 125, Jahrgang 1865).

Da die zur Zersetzung des Minerales dienenden Reagentien rein waren, so wurde der Auslaugungsrückstand durch reine Salzsäure zersetzt, wobei er eine klare Gallerte bildete, und hierauf im Wasserbade vollständig eingetrocknet. Die mit Wasser behandelte Masse liess die Kieselsäure des Steines zurück, welche nach vollständigem Auswaschen dem Gewichte nach bestimmt und durch Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft wurde. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung wurden

die Thonerde, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul bestimmt, während selbstverständlich an eine Kalkerdebestimmung nicht zu denken war. Eben so wenig konnte in den beiden letzten Analysen die Bestimmung der Baryterde wiederholt werden, so dass nur die Bestimmungen der Kalkerde und der Baryterde, als von untergeordneterer Bedeutung, auf einer Wägung beruhen. Die erhaltenen Resultate ergeben nun:

	A.	B.	C.	
	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Kieselsäure . .	46,83 p.C.	— p.C.	47,00 p.C.	46,60 p.C.
Thonerde . . .	36,00 „	34,00 „	35,60 „	35,00 „
Kali	— „	10,01 „	10,33 „	9,81 „
Natron . . .	— „	— „	— „	0,50 „
Kalkerde . . .	1,57 „	— „	— „	— „
Baryterde . .	— „	0,79 „	— „	— „
Magnesia . . .	0,97 „	0,33 „	— „	— „
Eisenoxydul . .	1,44 „	1,80 „	1,26 „	1,21 „
Manganoxydul .	0,50 „	0,74 „	0,93 „	0,83 „
Wasser . . .	5,50 „	— „	— „	5,00 „
	92,81 p.C.	47,67 p.C.	95,12 p.C.	98,95 p.C.

Die in den Analysen Nr. 2, 3 und 4 erhaltenen Alkalien waren als Chlormetalle bestimmt worden. Eine Chlorbestimmung, zum Zwecke der indirecten Analyse ergab bei Nr. 3 ein von dem Gehalte an Chlor, den das erhaltene Chlorkalium (als rein vorausgesetzt) geben sollte, so wenig differirendes Resultat, dass sowohl bei Nr. 2 als Nr. 3 die Base als Kali berechnet wurde. Das Chlorkalium der Analyse Nr. 4 wurde zur Controle der frühern Bestimmungen durch Platinchlorid gefällt, und das Kalium-Platindoppelsalz auf's Genaueste bestimmt, wobei sich im rein vermutheten Chlorkalium ein Natriumgehalt ergab. Dieser wurde bestätigt durch Evaporation und Zersetzung der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten alkoholischen Lösung, wobei Chlornatrium erhalten wurde. Auch das Chlorkalium der Analyse Nr. 3 wurde durch Platinchlorid gefällt und das erlangte Doppelsalz mit dem von Nr. 4 vereinigt, um gelegentlich einmal auf Rubidium und Caesium geprüft zu werden. Da nun bei allen drei Alkalibestimmungen die Zusammensetzung der Chlorüre gleich angenommen werden muss, so wurden nach den Mengenverhältnissen von Kali und Natron der Analyse

Nr. 4 die relativen Mengen dieser Basen auch bei Nr. 2 und 3 berechnet und davon das Mittel genommen. Vereinigen wir die in den 4 Analysen erhaltenen Resultate, und berechnen wir die Mittelwerthe derselben, und berücksichtigen ferner, dass in der Kalkerde der ersten Analyse die Baryterde der zweiten inbegriffen sein musste, so erhalten wir für die Zusammensetzung des Minerales von Grindelwald folgende Zahlen:

Kieselsäure	46,81 p.C.	24,30	
Thonerde	35,15 „	16,43	
Kali	9,68 „	1,64	2,87
Natron	0,49 „	0,13	
Kalkerde	0,99 „	0,28	
Baryterde	0,79 „	0,08	
Magnesia	0,65 „	0,26	
Eisenoxydul	1,43 „	0,32	
Manganoxydul . . .	0,75 „	0,16	
Wasser als Glühverlust	5,25 „	4,66	
	101,99 p.C.		

Die Sauerstoffverhältnisse der Kieselsäure, Thonerde, der Monoxyde RO und des Wassers verhalten sich in runden Zahlen wie:

$$SiO_3 : Al_2O_3 : RO : H_2O = 24 : 16 : 3 : 5.$$

Rechnen wir nach der Theorie des polymeren Isomorphismus das Wasser zu den Basen, so dass $3\dot{H} = (R)$, oder addiren wir den dritten Theil des Sauerstoffgehaltes des Wassers zu dem der Basen RO, so sind die Sauerstoffverhältnisse folgende:

$SiO_3 : Al_2O_3 : (\dot{R}) = 24 : 16 : 4$ in runden Zahlen, und die Atomverhältnisse derselben Elemente wie 6 : 4 : 3, woraus sich die einfache Formel

$$4\dddot{Al}\dddot{Si} + (\dot{R})_3\dddot{Si}_2 \text{ ableiten lässt.}$$

Rechnen wir zur Vereinfachung der Formel alle Basen vom Kali abwärts bis zum Wasser in äquivalente Mengen Kali um, so bestände unser Mineral aus:

Kieselsäure	46,81	entsprechend	6 At.	$\dddot{Si}$
Thonerde .	35,15	„	4 „	$\dddot{Al}$
Kali . . .	26,33	„	3 „	$\dot{K}$
	108,29			

Nun sind aber

6 At.	$\dddot{Si}$	= 277,332	= 48,11
4 „	$\dddot{Al}$	= 205,376	= 35,63
3 „	$\dot{K}$	= 141,432	= 24,53
		624,140	108,27

also ziemlich mit obigem Resultat übereinstimmend. Aber in diesem Resultate ist ausgesprochen, dass das Wasser in dem Minerale als Base auftrete.

Versuchen wir nun die Interpretation der Constitution unseres Minerales, mit Beiseitesetzung des Wassers als Base, und bei Umrechnung der Basen $\dot{R}$ als Kali, so besteht unser Mineral aus:

Kieselsäure . .	46,81
Thonerde . . .	35,15
Kali	17,31
Wasser . . .	5,25
	104,52

Berechnen wir die Atomverhältnisse dieser 4 Bestandtheile, so finden wir:

$$\text{Kieselsäure} = \frac{46,81}{46,222} = 1,01 = 6 \text{ Atome}$$

$$\text{Thonerde} . = \frac{35,15}{51,344} = 0,68 = 4 \quad „$$

$$\text{Kali} . . . = \frac{17,31}{47,144} = 0,37 = 2 \quad „$$

$$\text{Wasser} . . = \frac{5,25}{9} = 0,58 = 3 \quad „$$

Berechnen wir wieder die Zusammensetzung nach diesen Verhältnissen, so haben wir:

6 At.	$\dddot{Si}$	=	277,332	= 47,996
4 „	$\dddot{Al}$	=	205,376	= 35,539
2 „	$\dot{K}$	=	92,288	= 16,308
3 „	Aq.	=	27,000	= 4,672
			603,996	104,515

statt obiger theoretischen Zusammensetzung.

Dieser entspräche die Formel:



$$4\dddot{Al}\dddot{Si} + \dot{R}_2\dddot{Si}_2 + 3 \text{ Aq}.$$

welche fast noch besser mit der Analyse des Minerales als erstere Formel übereinstimmt und die Frage über die Rolle des Wassers in diesem Gesteine offen lässt.

Das analysirte Gestein von Grindelwald ist also nach seiner Zusammensetzung ein Feldspath, welcher mit keinem der vielen in Rammelsberg's Mineralchemie aufgeführten vollständig übereinstimmt. Nach seinem Kieselsäure- und Thonerdegehalte gehört er mehr zu den Anorthiten, unterscheidet sich aber von diesen durch seinen geringen Kalkgehalt. Welche Stellung in der Geologie diess Mineral einnehmen soll, ist zur Zeit unmöglich anzugeben, da ganz unbekannt ist, wie und woher es auf die Moräne des untern Grindelwaldgletschers gelangt, und ob es in unserer Centralgebirgskette als anstehendes Gestein vorhanden sei.

2) Serpentin aus dem Malenkerthal in Graubünden.

Dieses Gestein kommt nach der begleitenden Etiquette am „Nordrande der Ebene von Pirlo im Malenkerthale“ vor; weiteres weiss ich über dessen Vorkommen Nichts anzugeben, als dass Herr Prof. Theobald in Chur dasselbe gesammelt, und an die mineralogische Sammlung in Bern eingesandt hat. Das Gestein scheint eher ein Gemenge mehrerer Mineralien, als ein einfaches zu sein, indem in der dunkel graulich-grünen Grundmasse sowohl schwarze als auch hellere Ausscheidungen bemerkbar sind. Die Textur ist wenig krystallinisch, zur Schieferung geneigt; der Bruch grobsplittrig; die Farbe zwischen schwärzlichgrau und dunkelgrün schwankend; Glanz nur unbedeutend; Härte zwischen 4 und 5. Auch an dünnen Kanten wenig durchscheinend; zähe und schwer zu einem feinen Pulver zu bringen. Spec. Gew. = 2,99 bei 16° R.

Vor dem Löthrohre zeigt es folgendes Verhalten:

Für sich geglüht ist das Mineral unschmelzbar und brennt sich roth; nach heftigem Glühen grösserer Stücke erscheinen dieselben roth, gelb und weisslich gefleckt, was deren gemengte Natur noch deutlicher offenbart als das Ansehen vor dem Brennen. Mit Borax und Phosphorsalz geschmolzen, erhält man grünliche Gläser mit Eisenreaction. Mit Soda und Salpeter geschmolzen erfolgt eine gelbe Schmelze, welche sich in Wasser mit gelber Farbe löst, und Chromsäurereaction giebt. Im Glaskölbchen erhitzt entwickelt das Mineral Wasser, wel-

ches neutral reagirt. Von concentrirter Salzsäure, sowie von wenig verdünnter Schwefelsäure wird das Mineral unvollständig zersetzt, indem die dunkeln Bestandtheile der Säure mehr zu widerstehen scheinen als die helleren.

Analyse des Minerals.

Vom äusserst fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Minerale wurde 1 Grm. zur Gewichtsbestimmung des Wassers unter den bei der Analyse des Steines von Grindelwald angegebenen Vorsichtsmassregeln über der Spinne geglüht, und der Gewichtsverlust bestimmt.

Das geglühte Pulver wurde hierauf mit 5 Grm. kohlensaurem Natron geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Salzsäure zersetzt, und das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Bestimmung und Prüfung der Kieselsäure durch Evaporation mit Flusssäure geschah, wie weiter oben bei der ersten Analyse berichtet wurde. Die Lösung der Basen wurde nach hinlänglichem Zusatz von Salmiak, mit wenig Ammoniak übersättigt, und hierauf durch Kochen alles freie Ammoniak verjagt, um einen Rückhalt von Magnesia in der gefällten Thonerde zu verhüten. Die übrige Trennung und Bestimmung der Basen wurde nach bekannten Methoden ausgeführt. Bei der zweiten Analyse wurde 1 Grm. des Minerales mit 5 Grm. kohlensaurem Natron, unter Zusatz von Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mehrere Tage mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt zur Abscheidung von Kieselerde stehen gelassen und die Chromsäure durch Chlorbaryum abgeschieden und bestimmt. Die in beiden Analysen erhaltenen Resultate geben folgende Zusammensetzung:

	No. 1.	No. 2.
Kieselsäure . . .	41,78 p.C.	41,67 p.C.
Magnesia	42,73 „	41,57 „
Eisenoxydul . .	7,74 „	8,19 „
Thonerde . . .	3,43 „	2,95 „
Chromoxyd . . .	0,50 „	0,46 „
Nickeloxyd . . .	0,25 „	— „
Wasser	5,55 „	— „
	101,78 p.C.	94,84 p.C.

Berechnen wir die Mittelwerthe der einzelnen Bestimmungen beider Analysen und vereinigen wir sie zu einem Gesammtresultate, so finden wir den Serpentin vom Malenkerthale folgendermassen zusammengesetzt:

		Sauerstoff
Kieselsäure . .	41,72 p.C.	21,66
Magnesia . .	42,15 „	16,84
Eisenoxydul .	7,96 „	2,17
Thonerde . .	3,19 „	1,49
Chromoxyd . .	0,48 „	0,15
Nickeloxyd . .	0,25 „	0,05
Wasser . . .	5,55 „	4,93
	101,30 p.C.	

Die Atomverhältnisse stimmen bei Vereinigung von Eisenoxydul und Nickeloxyd mit der Magnesia, und der Thonerde und dem Chromoxyd mit der Kieselerde ($^2/_3\ \ddot{Al} = 1\ddot{Si}$) den Verhältnissen:

$$\ddot{Si} : \dot{Mg} : Aq. = 4 : 10 : 3$$

für die vorhandenen Umstände nahe genug überein, um daraus eine Formel abzuleiten, welche



$$(2\dot{Mg}_2\ddot{Si} + 2\dot{Mg}_3\ddot{Si}) + 3\ Aq.$$

geschrieben werden könnte. Dass das Mineral ein Serpentin ist, erhellt sowohl aus seinen mineralogischen als auch aus seinen chemischen Eigenschaften, weicht aber von den normalen Serpentinen dadurch ab, dass er nur $^1/_3$ vom Wassergehalte derselben besitzt.

3) Kalkspath von Merligen.

Dieses Mineral ist ein neuer Fund, wobei namentlich die Begleiter des Kalkspathes, skalenoëdrischer Kalkspath und Flussspath von Interesse sind. Die Krystalle dieses Minerales sind farblos und wasserhell und stellen an einspringenden Kantenwinkeln erkennbare Zwillingskrystalle dar. Oberflächlich sind sie stellenweise mit dunkelfarbigen krystallinischen Pünktchen bestreut, welche sich nicht abwischen lassen und bei der Analyse als dem Mineral fremde Elemente auftreten. Die äussern physikalischen Merkmale weichen von denen des rhomboëdrischen Kalkspathes nicht ab. Das specifische Gewicht ist bei 12,5° R. = 2,678 gefunden worden.

Gegen Reagentien verhält sich das Mineral wie reiner kohlensaurer Kalk. Wird ein Krystallfragment mit etwas Salzsäure befeuchtet und an den untern blauen Saum einer Weingeistflamme gehalten, so erhält dieselbe momentan eine karminrothe Färbung, welche im Minerale einen Strontianerdegehalt verräth.

Analyse des Minerals.

Da nur etwa 2 Grm. des Kalkspathes zur Verfügung standen, so wurde 1 Grm. zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes verwendet, und um mit dieser Bestimmung die vollständige Analyse, sowie eine Dosirung der Strontianerde verbinden zu können, der kleine von Wöhler angegebene Apparat (Mineralanalyse in Beispielen, 2. Aufl., p. 203) und Salpetersäure zur Zersetzung angewendet. Der Gewichtsverlust betrug 43,85 p.C. Kohlensäure, während reiner Marmor 44,0 p.C. ergeben hatte. Die von etwas ausgeschiedener Kieselerde trübe salpetersaure Lösung wurde im Kölbchen des Apparates nach Entfernung des Röhrchens und des Korkes mit seinen Röhren, zur völligen Trockenheit verdunstet und so lange im Sandbade erhitzt, bis ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab keine Nebel mehr im Innern des Kölbchens wahrnehmen liess. Der erkaltete Inhalt wurde mit Aetheralkohol behandelt und der von ausgeschiedenem Eisenoxyd rothe Rückstand auf dem Filter gesammelt und mit Aetheralkohol vollständig ausgewaschen. Das Filter wurde hierauf mit kochendem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und die geringe Menge kohlensaurer Strontianerde dem Gewichte nach bestimmt. Der Inhalt des Filters wurde nach dem Glühen gewogen und analysirt. Die alkoholische Kalknitratlösung wurde zur Trockne verdunstet, in Wasser gelöst und durch oxalsaures Ammoniak gefällt und die Kalkerde bestimmt.

Zur Controle der bei der ersten Analyse erhaltenen Resultate wurde eine zweite mit 1 Grm. Mineral ausgeführt, jedoch ohne Wiederholung der Kohlensäurebestimmung. Dagegen wurde die salpetersaure Kalkerdelösung nicht mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, sondern mit einem gleichen Vo-

lumen Gypslösung versetzt, um sie auf einen Rückhalt an Strontianerde zu prüfen; sie blieb aber nach 24stündigem Stehen noch klar und war also frei von Strontianerde. Das Mineral fand sich zusammengesetzt aus:

	No. 1.	No. 2.
Kohlensaurer Kalkerde . . .	98,00 p.C.	98,30 p.C.
Kohlensaurer Strontianerde .	0,50 „	0,60 „
Kieselsäure	0,60 „	0,30 „
Phosphorsaurem Eisenoxydul	0,74 „	0,80 „
	99,84 p.C.	100,00 p.C.

Dass die Kieselsäure und das phosphorsaure Eisenoxydul als dem Minerale fremd, und wahrscheinlich den gefärbten Ueberzug einzelner Krystalle bildend, in Abzug zu bringen seien, scheint mir selbstverständlich. Nach Abzug dieser Bestandtheile besteht der Kalkspath von Merligen aus:

Kohlensaurer Kalkerde . .	99,44 p.C.
Kohlensaurer Strontianerde .	0,56 „
	100,00 p.C.

Der geringe Strontianerdegehalt unseres Kalkspathes kann keinen Grund abgeben, um demselben einen anderen Namen als den seines Fundortes zu verleihen.

V.

Ueber einige Verbindungen des Platin- und des Goldchlorids.

Von

Dr. Rudolf Weber.

(A. d. Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Febr. 1867.)

Beim Auflösen von Platin in Königswasser beobachtet man zuweilen die Bildung einer kleinen Menge eines gelben Körpers, welcher sich auf dem Boden der Schale ablagert. Dieser Körper verschwindet, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt oder stärker erhitzt.

Rogers und Boyé*) haben ein gelbes, krystallinisches

*) Dies. Journ. 26, 150.

Product durch Eindampfen von Platinchlorid mit Königswasser dargestellt und haben gefunden, dass dasselbe sich in Wasser unter Entbindung von Stickoxyd auflöst. Sie halten es für eine Verbindung von Platinchlorid mit Stickoxyd.

Ich habe beobachtet, dass beim Vermischen von Platinchlorid mit rauchender Salpetersäure ein gelber Niederschlag entsteht. Den hierbei erzeugten Körper habe ich isolirt und untersucht. Um die gelbe Verbindung im reinen Zustande darzustellen, versetzt man eine von überschüssiger Säure befreite, nicht zu sehr verdünnte Auflösung von Platinchlorid so lange mit rauchender Salpetersäure, als noch ein gelber, sich rasch absetzender Niederschlag entsteht. Es wird der grösste Theil des Platins aus der Flüssigkeit gefällt. Ein kleiner Ueberschuss an Säure schadet hierbei nicht. Die über dem Niederschlage vorhandene klare Flüssigkeit wird mit einer Pipette entfernt und das Uebrige auf einen mit Asbest verstopften Trichter gebracht, letzterer mit einer Glocke überdeckt. Die breiige Masse wird schliesslich auf einem Stücke Dachziegel ausgebreitet und unter den Exsiccator gebracht.

Der von der Flüssigkeit befreite Körper bildet ein gelbbraun gefärbtes Pulver, welches an der Luft sehr bald zerfliesst, sich äusserst leicht in Wasser auflöst. Bei der Auflösung desselben entwickelt sich Stickoxydgas. Die Lösung besitzt die Farbe des Platinchlorids.

Zur Feststellung der Formel wurde der Gehalt an Platin, an Chlor und an Stickstoff direct ermittelt und in folgender Weise verfahren: Eine abgewogene Menge der Substanz wurde in einem knieförmig gebogenen Glasröhrchen erhitzt, dessen offner Schenkel in einen etwas Ammoniak enthaltenden, verkorkten Kolben mündete. Das zurückbleibende Platin und das übergeführte Chlor wurden ermittelt. Der Stickstoff wurde in bekannter Weise durch Erhitzen der Substanz in einem Verbrennungsrohre neben einer hinreichend langen Schicht von Kupferspähnen abgeschieden und gemessen.

In 100 Th. Substanz wurden ermittelt:

Platin	Chlor	Stickstoff
40,49	43,28	5,22
40,90	44,12	4,96

Der Körper enthält den Stickstoff in einer Verbindung, welche in Berührung mit Wasser salpetrige Säure erzeugt. Trägt man denselben in Kalilauge ein, so wird kein Stickoxydgas entbunden; aber die von dem erzeugten gelben Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung reichlich Jod aus.

Das Verhältniss der Anzahl der Aequivalente von Chlor, Platin und Stickstoff ist bei diesem Körper 3 : 1 : 1. Die Zusammensetzung desselben lässt sich durch die Formel:



$$PtCl_2 + NO_2Cl + HO$$

ausdrücken. Die Mengen der obigen Bestandtheile berechnen sich nach dieser Formel folgendermassen:

Platin	Chlor	Stickstoff
40,42	43,24	5,41

Das oben erwähnte Verhalten des Körpers gegen verdünnte Kalilauge, sowie der Umstand, dass der Gehalt an Chlor um die Hälfte grösser ist als im Platinchloride, sprechen für die obige Formel. Verbindungen der Chlorsalpetrigen Säure mit mehreren Chlormetallen (Chlorzinn, Chlortitan, Eisen-, Aluminiumchlorid, Antimonsuperchlorid) habe ich *) früher beschrieben. Die Darstellung einer wasserfreien Verbindung von Platinchlorid mit Chlorsalpetriger Säure ist mir noch nicht geglückt.

Es wurde ferner die Zusammensetzung der Krystalle ermittelt, welche sich durch Verdunsten von Platinchloridlösung bilden. Die für diesen Zweck benutzte Platinlösung wurde durch anhaltendes Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure von Salpetersäure befreit, dann mit Salzsäure vermischt unter den Exsiccator neben Kalk und Schwefelsäure gebracht.

Die beim langsamen Verdampfen der Lösung entstehenden Krystalle haben prismatische Gestalt; sie sind braunroth gefärbt, zerfliessen an der Luft sehr rasch. Die Untersuchung derselben auf ihren Gehalt an Chlor und Platin erfolgte nach dem oben beschriebenen Verfahren. In 100 Theilen wurden ermittelt:

Platin	Chlor
37,65	40,73
37,88	40,33

*) Dies. Journ. 89, 148.

Das Verhältniss der Anzahl der Aequivalente von Chlor und Platin ist 3 : 1. Der dritte Theil des Chlors ist in Form von Chlorwasserstoff vorhanden. Diese Säure wird nebst dem Krystallwasser durch vorsichtiges Erhitzen ausgetrieben. Die ermittelten Zahlenwerthe führen zu der Formel:



$$PtCl_2 + ClH + 6HO,$$

nach welcher der Gehalt an Platin und Chlor sich berechnet:

Platin	Chlor
37,94	40,58

Die Zusammensetzung des bekannten Platin-Natriumdoppelsalzes, dessen Form Marignac untersuchte,



$$PtCl_2 + NaCl + 6HO$$

unterscheidet sich von der vorliegenden Verbindung dadurch, dass Na an Stelle von H sich befindet. Die Ermittelung der Krystallgestalt obiger Verbindung glückte nicht wegen der Zerfliesslichkeit derselben.

Die Verbindung von Goldchlorid und Chlorwasserstoff, dargestellt in ähnlicher Weise wie die eben beschriebene, ist nach der Formel:



$$AuCl_3 + HCl + 6HO$$

zusammengesetzt. Die Analyse derselben, welche wieder nach der oben erörterten Methode durchgeführt worden ist, ergab:

Gold	Chlor	
49,58	35,60	1
49,71	35,44	
49,39	35,21	2
49,29	35,23	

Die Formel erfordert:

Gold	Chlor
50,00	36,03

Chlormagnesium nimmt beim Krystallisiren aus Salzsäure Chlorwasserstoff nicht auf.

Mit der Untersuchung der Verbindungen anderer Chloride mit Chlorwasserstoff bin ich noch beschäftigt.

VI.

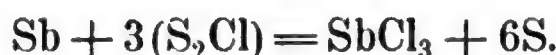
Ueber die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Metalle und deren Schwefelverbindungen.

Von

E. Baudrimont.

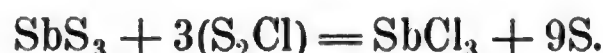
(Compt. rend. t. **64**, p. 368.)

Metallisches Antimon in Pulverform, wirkt sehr heftig auf das Schwefelchlorür S_2Cl ein; wenn man auf 1 Aeq. des Metalls 3 Aeq. des andern Körpers anwendet, bildet sich nur Antimonchlorür und Schwefel, wie auch Chevrier nachgewiesen hat:



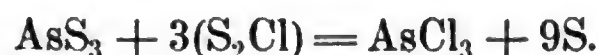
$$Sb + 3(S_2Cl) = SbCl_3 + 6S.$$

Das Schwefelchlorür wirkt sogar auf Antimonsulfür SbS_3 ein. Dieses giebt, wenn man es in Pulverform mit S_2Cl zusammenbringt, eine sehr heftige Einwirkung; die Flüssigkeit kommt zum Sieden, und das dabei gebildete Antimonchlorür destillirt von selbst über. Der Rückstand besteht nur aus Schwefel:



$$SbS_3 + 3(S_2Cl) = SbCl_3 + 9S.$$

Auripigment oder gelbes Schwefelarsen wird noch heftiger als der vorhergehende Körper angegriffen. Es werden hierbei alle Producte durch die Temperaturerhöhung zum Schmelzen gebracht:



$$AsS_3 + 3(S_2Cl) = AsCl_3 + 9S.$$

Wenn man Zinn mit S_2Cl gelinde erhitzt, so entsteht wie beim Antimon eine starke Temperaturerhöhung, es entwickelt sich wasserfreies Zinnchlorid, und Schwefel bleibt zurück.

Musivgold oder Zinnsulfid giebt mit S_2Cl eine nur schwache Einwirkung, man muss sie durch Erwärmen unterstützen.

Wenn man Blattaluminium in Schwefelchlorür einträgt und schwach erwärmt, so bekommt man eine sehr heftige Zersetzung; es bildet sich eine bräunlichrothe Flüssigkeit, die freiwillig destillirt und die sich gleichzeitig bildenden Krystalle färbt; doch werden diese später weiss. Es scheint sich hier eine Verbindung von S_2Cl und Chloraluminium zu bilden.

Quecksilber wird in der Hitze durch Schwefelchlorür, obwohl nicht stark, angegriffen, es bildet sich Schwefel, Calomel oder Sublimat, je nach den Verhältnissen des Metalls.

Quecksilbersulfür verhält sich wie das letztere, nur ist die Wirkung weniger deutlich.

Durch Wasserstoff reducirtes Eisen wandelt sich bei Gegenwart von siedendem Schwefelchlorür langsam in Chlorid um. Zink giebt unter denselben Umständen eine weniger deutliche Reaction.

Auf Magnesium endlich, so wie auf metallisches Natrium ist das Schwefelchlorür ohne Einwirkung. Man kann selbst die Flüssigkeit mit diesen beiden Metallen kochen, ohne erhebliche Veränderungen wahrzunehmen. Natrium wird selbst nach 24stündiger Behandlung nicht verändert.

Demnach werden die Metalle um so leichter von Schwefelchlorür angegriffen, je flüchtiger die Chlorverbindungen derselben sind. Dasselbe gilt von den Schwefelmetallen. Bei letzteren Reactionen scheidet sich der Schwefel beider Theile aus. Was die Metalle anbetrifft, deren Chlorüre nicht flüchtig sind, so ist zu bemerken, dass sie nicht merklich durch Schwefelchlorür angegriffen werden, was besonders für das Natrium gilt.

VII.

Ueber die Entstehung der Hefe.

Von

Dr. Th. Bail.

Die neueren Untersuchungen bestätigen mehr und mehr den Satz, dass eine Anzahl von Processen, die ursprünglich als chemische im engern Sinne angesehen wurden, durch mikroskopische Organismen eingeleitet werden. Ganz besonders wird durch die Vegetation von Pilzzellen sowohl die Gährung, als auch das Absterben vieler Thiere, in deren Körper sie sich entwickeln, herbeigeführt. Ich habe die Ergebnisse früherer Untersuchungen aus diesen Gebieten besonders in der Regensburger Flora 1857 und in dem amtlichen Bericht

der 35. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte (Königsberg 1860) veröffentlicht. Neuere Arbeiten, die ich theilweise Ostern 1867 in dem Programm der St. Johannis-Realschule zu Danzig mitgetheilt habe, dienten zur Bestätigung aller von mir bis jetzt geprüften Resultate.

Ich will hier nur in grösster Kürze über die Gährungsversuche referiren.

Sie wurden sämmtlich in der Weise angestellt, dass Flaschen (die meist $^1/_8$ bis 1 Unze destillirten Wassers fassten), welche soeben sammt den Pfropfen stark gekocht worden waren, mit andauernd gekochter noch siedender Maische oder Würze gefüllt und sofort verpfropft wurden. Nach der Abkühlung wurden dann in solche Flaschen die der Vermehrung dienenden Zellen dreier verschiedener Pilzformen, nämlich des Kopfschimmels „Mucor“, oder des gemeinen Pinselschimmels „Penicillium glaucum“ oder endlich der bereits 1857 von mir abgebildeten sogenannten Gliederhefe, eines Pilzes, der auf straffen Fäden Ketten länglicher Zellen trägt, mit einer eben erst gekochten Pinzette eingesäet. In sämmtlichen Flaschen, die sofort wieder verpfropft und verlackt wurden, entstand stets nach Verlauf einer bestimmten Zeit Gährung, deren Hauptproducte Kohlensäure und Alkohol auf in meiner Arbeit ausführlich angegebenen Wegen nachgewiesen wurden.

Dabei keimten die in die gährungsfähige Flüssigkeit versenkten Pilzsamen nicht in Schläuche aus, sondern bildeten direct durch Sprossung Hefe, und zwar die der beiden zuletzt genannten Pilzformen eine gestaltlich, wie in Rücksicht auf ihre Wirkung mit der Bierhefe für identisch anzusehende.

Meine Experimente, die rücksichtlich der andern Ergebnisse mit denen Pasteur's aufs Vollständigste harmoniren, hatten besonders den Zweck, den von jenem Forscher und neuerdings auch von De Bary aufgestellten Satz, dass die Hefenpilze Organismen *) sui generis seien, zu widerlegen.

Es ist mir diess unter Anderem vollkommen dadurch ge-

*) Wilh. Hofmeister, Handbuch der physiologischen Botanik, Bd. 2, Abtheil. 1, S. 181 u. 184.

lungen, dass ich im Stande war, die 1856 von mir entdeckte „grosszellige Kugelhefe“ in *luftfreier* Maische *unverändert* weiter zu cultiviren und durch sie die betreffende Flüssigkeit in Gährung zu versetzen. Da die Zellen dieser Kugelhefe einen fast dreimal so grossen Durchmesser, als die der Bierhefe besitzen, und weder diese, noch irgend welche anderen Hefenzellen in meinen Flaschen auftraten, so kann also hier von einem durch etwa zufällig den nur hefeartigen Sprossungen beigemengte echte Hefenzellen veranlassten Irrthum, den De Bary für möglich hält, gar nicht die Rede sein.

Ich habe zuerst und zwar bereits vor 10 Jahren den Nachweis geführt, *„dass die gährungsfähigen Flüssigkeiten den Keimungsact der Fortpflanzungsorgane vieler Pilze in Hefenbildung modificiren“*, und habe im Jahre 1860 auch grössere Quantitäten von Würze durch künstlich bereitete Hefe in Bier verwandelt. Ist es nicht merkwürdig, dass noch heut von bedeutenden Forschern Zweifel dagegen ausgesprochen werden, während doch seit langer Zeit bei einer bestimmten Art der Bierbrauerei die Hefe nur aus Schimmelpilzen erzogen wird? Dem Jopenbier nämlich, welches hier in Danzig in grossen Quantitäten gebraut wird, setzt man niemals Hefe zu. Die in offenen Bottichen stehende Würze überzieht sich mit Krusten von Penicillium glaucum, die schliesslich so dick sind, dass man einen gewichtigen Hausschlüssel oder andere schwere Gegenstände ohne jede Gefahr darauf legen kann. Diese Kruste sinkt später unter und leitet die Gährung ein. Auf dem aus den Bottichen geworfenen Bodensatze bilden sich stets die herrlichsten Mucor-Wälder.

Rücksichtlich der Weinhefe habe ich im Jahre 1860 gefunden, dass dieselbe hauptsächlich das Keimungsproduct der überall auf Weintrauben lebenden Botrytis acinorum Pers. ist. (S. Verhandlungen der K. Leop.-Karol. Akademie Vol. 28).

VIII.

Synthetische Untersuchungen über die Aether.

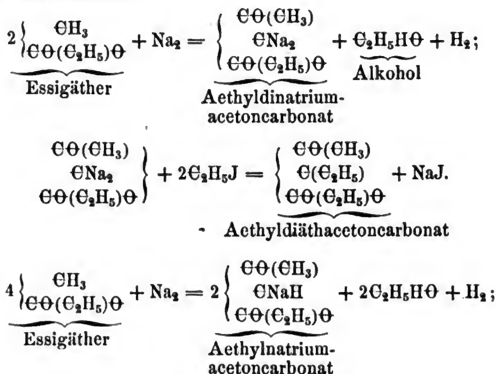
Von

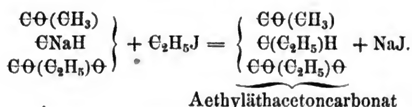
Frankland und **Duppa.**

(Journ. Chem. Soc. [2] **4**, 395; **5**, 102.)

Diese Untersuchungen, aus denen wir früher einen Theil über die Synthese des Buttersäure- und Caproylsäure-Aethers mittheilten (dies. Journ. **98**, 193) liegen jetzt in ausführlicher Darstellung vor und wir entnehmen ihnen die wesentlichsten neuen Thatsachen.

Durch Zersetzung des Essigäthers successiv durch Natrium und Jodäthyl erhält man zwei Arten von Verbindungen, von denen die Vff. die eine Art *Carboketonäther* nennen. Diese entstehen aus dem doppelten Molekül des Essigäthers, in welchem zunächst Wasserstoff durch ein entsprechendes Aequivalent Natrium und weiterhin dieses durch entsprechende Aequivalente Aethyl ersetzt sind. Sind 2 Aeq. Natrium eingetreten und nachher durch Aethyl ersetzt, so bildet sich der Biäthylcarboketonäther oder das *Aethyldiäthacetoncarbonat;* fand dies mit 1 Aeq. Na statt, so entsteht das *Aethyläthacetoncarbonat.* Dies veranschaulicht sich durch folgende Gleichungen, in denen wir die Symbole der Vff. mit den jetzt üblichen vertauschen:





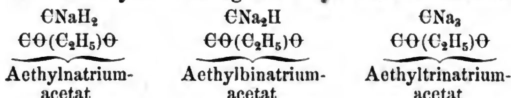
Das *Aethyldiäthacetoncarbonat* ist ein farbloses Oel von 0,9738 spec. Gew. bei 20° C., erfrischendem Geruch und stechendem Geschmack, unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol oder Aether. Siedepunkt 210—212°. Dampfdichte 6,59 (berechnet 6,43).

Durch weingeistige Kalilösung, oder durch Baryt und Kalkwasser wird es leicht zersetzt in kohlensaures Salz, Alkohol und eine leicht ätherische Flüssigkeit, welche die Vff. *Diäthylaceton* nennen. Sie besteht aus $C_7H_{14}O = \left\{\begin{array}{l} CO(CH_3) \\ C(C_2H_5)_2H \end{array}\right.$ ist farblos, von durchdringendem Camphergeruch, brennendem und bitterem Geschmack, und hat das spec. Gew. = 0,8171 bei 22° C. Siedepunkt 137°,5 — 139°. Dampfdichte 3,86 (berechnet 3,93). Es oxydirt sich nicht an der Luft und reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Mit schwefligsaurem Natron giebt es ein Oel, mit kochender weingeistiger Kalilauge verändert es sich nicht. Es ist isomer mit Butyron, Fittigs Keton aus Valeraldehyd und mit Oenanthol, unterscheidet sich aber von allen dreien.

Das *Aethyläthacetoncarbonat* ist farblos, von erfrischendem Geruch und gewürzhaften Geschmack. Spec. Gew. 0,9834 bei 16° C. Siedepunkt 195°. Dampfdichte 5,36 (berechnet 5,45). Fast unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether, wird es durch wässerige siedende Kalilauge leicht (Geuther sagt: nicht) zersetzt und zerfällt in kohlensaures Kali, Alkohol und *Aethylaceton* $C_5H_{10}O = \left\{\begin{array}{l} CO(CH_3) \\ C(C_2H_5)H_2 \end{array}\right.$, eine farblose bewegliche Flüssigkeit von kräftigen angenehmen Geruch, 0,8132 spec. Gew. bei 13° C., Siedepunkt = 101°, Dampfdichte 2,951 (berechnet 2,971). Es krystallisirt mit Natronbisulfit in luftbeständigen glänzenden Formen und verhält sich sonst wie Diäthylaceton.

Die zweite Art von Verbindungen, die wir oben erwähnten, entstehen durch Einwirkung des Natriums auf 1 Molek.

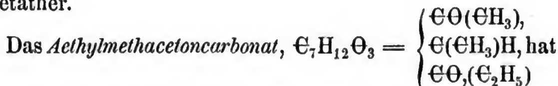
Essigäther, indem das Metall an die Stelle von je 1, 2 oder 3 At. H des Methyls der Essigsäure tritt. Dadurch erhält man



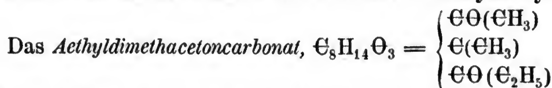
$\mathrm{CNaH_2}$ / $\mathrm{CO(C_2H_5)O}$ — Aethylnatrium-acetat; $\mathrm{CNa_2H}$ / $\mathrm{CO(C_2H_5)O}$ — Aethylbinatrium-acetat; $\mathrm{CNa_3}$ / $\mathrm{CO(C_2H_5)O}$ — Aethyltrinatrium-acetat

Werden nun durch Einwirkung des Jodmethyls, Jodäthyls etc. in diesen Verbindungen die Natriumatome durch entsprechende Alkoholradicale ersetzt, so bilden sich unter Ausscheidung von Jodnatrium jene zusammengesetzten Aetherarten, von denen wir einige in der früher citirten Abhandlung angeführt haben und die gleichzeitig mit den Carboketonäthern überdestilliren. Ihre Trennung ist in jener Mittheilung angegeben.

Behandelt man ganz auf dieselbe Art Essigäther mit Natrium und Jodmethyl, so erhält man ebenfalls die zweierlei Arten von Verbindungen, die oben beschrieben sind, nämlich das Aethylmethacetoncarbonat und Aethyldimethacetoncarbonat, ferner den mit dem buttersauren Aether isomeren Dimethacetäther.



Das *Aethylmethacetoncarbonat*, $\mathrm{C_7H_{12}O_3} = \begin{cases}\mathrm{CO(CH_3)},\\ \mathrm{C(CH_3)H},\\ \mathrm{CO,(C_2H_5)}\end{cases}$ hat schon **Geuther** vollständig beschrieben und die Vff. fügen nur hinzu, dass es sich leicht durch wässerige Kalilauge zerlegt in *Methylaceton*, $\begin{cases}\mathrm{CO(CH_3)}\\ \mathrm{C(CH_3)H_2}\end{cases}$, eine farblose bewegliche Flüssigkeit von Chloroformgeruch, ziemlich in Wasser löslich, von 0,8125 spec. Gew. bei 13° C., 81° C. Siedepunkt und 2,52 Dampfdichte (berechnet 2,49). Es verbindet sich mit Natronbisulfit zu schönen Krystallen, aus denen es am reinsten wieder erhalten wird. Es ist identisch mit **Freund's** Aethylacetyl.



Das *Aethyldimethacetoncarbonat*, $\mathrm{C_8H_{14}O_3} = \begin{cases}\mathrm{CO(CH_3)}\\ \mathrm{C(CH_3)}\\ \mathrm{CO\,(C_2H_5)}\end{cases}$ ist farblos, ölig, angenehm aromatischen Geruches, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Spec. Gew. 0,9913 bei 16° C. Siedepunkt 184° C. Dampfdichte 5,36 (berechnet 5,45).

Weingeistige Kalilösung und Baryt- oder Kalkhydrat zersetzen es schnell in *Dimethylaceton* $\begin{cases} \text{ЄΘ(ЄH}_3) \\ \text{Є(ЄH}_3)_2\text{H} \end{cases}$, eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,8099 spec. Gew. bei 13° C. Siedepunkt 93°,5 C. Dampfdichte 2,92 (berechnet 2 Vol. = 2,97). Es giebt nicht leicht mit Natronbisulfit eine krystallinische Verbindung und gleicht sonst seinem Aethylhomologen.

Durch Einwirkung von Jodamyl auf die Natriumverbindung des Essigäthers und Erhitzung des Products mit weingeistigem Kali, wodurch die Carboketonäther zerstört wurden, erhielten die Vff. das Kalisalz einer Säure, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure auf dem übergegangenen Wasser schwamm und Geruch wie Zusammensetzung der Oenanthylsäure besass. Das Silbersalz dieser Amylessigsäure, $\text{Є}_7\text{H}_{13}\text{AgΘ}_2$, wurde analysirt, ebenso das Barytsalz und die Vff. meinen, dass Amylessigsäure mit *Oenanthylsäure* identisch sei.

Aethylisopropacetoncarbonat. Diesen Carboketonäther erhielten die Vff. bei der Einwirkung des Isopropyljodürs auf die Natriumverbindung des Essigäthers. Das bei 100° Abdestillirte (Essigäther, Isopropyljodür u. dergl.) wurde beseitigt, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und weiter destillirt. Nun gingen zwischen 70—100° wesentlich Essigäther, Weingeist und Isopropyljodür über, dann zwei Hauptproducte, das eine bei 135° C., das andere bei etwa 200° C. Das Letztere bekam durch Rectificationen den constanten Siedepunkt von 201° und bestand aus $\text{Є}_9\text{H}_{16}\text{Θ}_3 =$ $\begin{cases} \text{ЄΘ(ЄH}_3) \\ \text{Є(}\beta\text{Є}_3\text{H}_7\text{)H} \\ \text{ЄΘ(Є}_2\text{H}_5\text{)Θ} \end{cases}$, das β Propyl, $\beta\,\text{Є}_3\text{H}_7$, ist nach den Vff. = $\text{Є(ЄH}_3)_2\text{H}$.

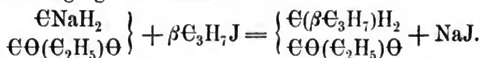
Das *Aethylisopropaceton* ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 0,98046 spec. Gew. bei 0° C. Dampfdichte 5,92 (berechnet 5,94 = 2 Vol.). Unlöslich in Wasser, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Siedepunkt 201° unter 758,4 Mm. B.

Kochende Kalilauge zersetzt eben so wie Barytwasser

diese Verbindung sogleich und neben kohlensaurem Baryt entsteht eine Flüssigkeit, die campherartig riecht und *Isopropaceton* genannt wird. Die Zusammensetzung ist $C_6H_{12}\Theta = \left\{ \begin{matrix} C(\beta C_3H_7)H_2 \\ C\Theta(CH_3) \end{matrix} \right.$, also ist es homolog mit den oben erwähnten Acetonen. Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Spec. Gew. 0,81892 bei 0°. Siedepunkt 114° unter 0,758, 4 Mm. B. Dampfdichte 3,48 (berechnet 3,455 = 2 Vol.). Es krystallisirt mit Natronbisulfit, reducirt aber Silberlösung nicht.

Das von Williamson durch Destillation des valeriansauren und essigsauren Kalis dargestellte Methylvaleral ist ein dem Isopropaceton isomeres Keton, welches bei 120° C. siedet. Das gleichfalls isomere Aethylbutyral siedet bei 128° C.

Isopropylessigsaurer Aether, $C_7H_{14}\Theta_2 = \left\{ \begin{matrix} C(\beta C_3H_7)H_2 \\ C\Theta(C_2H_5)\Theta \end{matrix} \right.$, ist derjenige Antheil der oben erwähnten Flüssigkeit, welche bei 135° C. überging. Er entsteht so



$$\left. \begin{matrix} CNaH_2 \\ C\Theta(C_2H_5)\Theta \end{matrix} \right\} + \beta C_3H_7J = \left\{ \begin{matrix} C(\beta C_3H_7)H_2 \\ C\Theta(C_2H_5)\Theta \end{matrix} \right. + NaJ.$$

Dieser Aether ist farblos, ölig, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und riecht wie valeriansaures Aethyloxyd, womit er isomer ist. Spec. Gew. bei 0° 0,8882, bei 18° C. 0,87166. Siedepunkt 134—135° bei 0,7584 Mm. B. Dampfdichte 4,64 (berechnet 4,49 = 2 Vol.).

Durch weingeistige Kalilösung zersetzt er sich leicht und liefert ein Kalisalz, ans welchem durch Destillation mit Schwefelsäure die *Isopropylessigsäure* als ein öliges Liquidum, auf Wasser schwimmend, gewonnen wird. Getrocknet siedet sie bei 175° und besteht aus $C_5H_{10}\Theta_2 = \left\{ \begin{matrix} C(\beta C_3H_7)H_2 \\ C\Theta H\Theta \end{matrix} \right.$. Sie riecht genau wie Baldriansäure, löst sich ein wenig in Wasser, hat 0,95357 spec. Gew. bei 0° und 3,479 Dampfdichte (berechnet 3,52 = 2 Vol.). Ihr Silbersalz bildet leichte perlglänzende Blätter, die nach der Säure riechen, ziemlich lichtbeständig sind und sich in 524 Th. Wasser von 10° C. lösen.

So gross ist die Aehnlichkeit der Isopropylessigsäure und der Baldriansäure, dass man sie für identisch halten müsste,

wenn nicht ein Unterschied sich bemerklich machte in dem Verhalten gegen polarisirtes Licht: die Isopropylessigsäure ist nämlich inactiv, während die aus Fuselöl dargestellte Valeriansäure die Polarisationsebene nach Rechts ablenkt, und dasselbe trifft bei den beiden Aethyläthern zu. Die zu den Versuchen dienende Baldriansäure war aus einem Fuselöl dargestellt, welches links drehte.

Würtz giebt an, dass seine Valeriansäure inactiv war. Da nun nach Pasteur zwei Fuselöle existiren, von denen das eine inactiv ist, das andere links drehend, da ferner die Isopropylessigsäure inactiv ist, so entsteht die Frage, ob nicht vielleicht letztere identisch ist mit der inactiven Valeriansäure oder was dasselbe ist, ob jenes inactive Fuselöl nicht etwa die Isopropylverbindung $\left\{ \begin{matrix} C(\beta C_3H_7)H_2 \\ CH_2HO \end{matrix} \right\}$ sei. Diess werden die Vff. zu entscheiden versuchen.

IX.

Notizen.

1) Thalliumsäure.

Herr Dr. E. Carstanjen theilt der Red. über diese neue von ihm entdeckte Oxydationsstufe des Thalliums folgendes mit:

„Dieselbe bildet sich, wenn das Thalliumoxyd, welches durch Fällung des Thalliumsesquichlorids mittelst Ammoniak entsteht, in starker Kalilauge suspendirt und durch die Flüssigkeit ein rascher Chlorstrom in der Wärme geleitet wird. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv violettroth (wie Uebermangansäure!) und enthält *thalliumsaures Kali.* Die Verbindung lässt sich unzersetzt eindampfen und verdünnen, selbst durch gewöhnliches Filtrirpapier filtriren, ohne sich zu zersetzen. Die meisten Säuren zersetzen selbst in verdünntem Zustand die Verbindung unter starker Sauerstoffentwicklung und Reduction zu Thalliumoxydulsalz; Salzsäure unter Chlorentwicklung und Fällung von weissem Thalliumchlorür.“

Herr Dr. Carstanjen ist gegenwärtig mit der weiteren Untersuchung dieser interessanten Verbindung beschäftigt, deren Resultate in einer durch dieses Journal zu veröffentlichenden Arbeit über das Thallium und seine Verbindungen erscheinen werden. D. Red.

---

2) Isomorphismus von Thallium- mit Kalium- und Ammonium-Verbindungen.

Einen weiteren Beitrag zu dieser schon mehrseitig beobachteten Thatsache hat Roscoe gegeben in der Beschreibung des überchlorsauren Thalliumoxyduls (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 504).

Durch Lösen des Thalliums in Ueberchlorsäure oder Zersetzung des überchlorsauren Baryts mit schwefelsaurem Thalliumoxydul bereitet, scheidet sich das Salz, $TlClO_8$, in farblosen rhombischen Prismen (mit dem Axenverhältniss a : b : c : = 0,7978 : 1 : 0,6449) aus. Die Krystalle sind durchsichtig, nicht zerfliesslich, von 4,844 spec. Gew. bei 15,5° C., verlieren bis 200° nichts an Gewicht, sind bis etwa 350° ganz unveränderlich, darüber hinaus zersetzen sie sich unter Schwärzung und verflüchtigen sich als Chlorthallium. Sie lösen sich in 10 Th. Wasser von + 15° und in $^3/_5$ Th. von 100°, auch ein wenig in Alkohol.

---

3) Ueber quantitative Bestimmung des Mirbanöles (Nitrobenzols) im Bittermandelöle

hat Rudolf Wagner Versuche angestellt, (Fresenius Zeitschrift Bd. 5). Das für die Zwecke der Parfümisten und Seifenfabrikanten im Handel vorkommende Bittermandelöl ist sehr häufig mit Mirbanöl (Essence de Mirbane, einem Gemische von Nitrobenzol und Nitrotoluol) verfälscht und zwar mitunter bis zu der enormen Menge von 60 Proc. An Vorschlägen, diese Verfälschung nachzuweisen, hat es in den letzten Jahren nicht gefehlt. Aber die von Maisch*) und von Dragendorff**) herrührenden, entbehren, wie W's. Versuche gezeigt

---

*) Fresenius' Zeitschr. 1862, p. 377.

**) Fresenius' Zeitschr. 1864, p. 479.

haben, der Schärfe. Die Zinin'sche Reaction gestattet nicht, auch nur annähernd Schlüsse auf das Mengenverhältniss der Nitroverbindungen in dem untersuchten Bittermandelöl zu ziehen. Dagegen giebt die Bertagnini'sche Reaction, die übrigens qualitativ von Duflos*) u. A. zur Prüfung des Bittermandelöles bereits empfohlen wurde, ein im technischen Sinne sehr genaues Mittel zur Bestimmung des in dem Bittermandelöl enthaltenen Mirbanöles.

Die Bertagnini'sche Reaction gründet sich auf die Leichtlöslichkeit des Benzoylhydrürs in einer wässerigen Lösung von Natronbisulfit, worin sich Mirbanöl nicht löst. Die hierbei entstehende Verbindung, welche bei hinreichender Concentration der Bisulfitlösung in Form einer krystallinischen Masse sich ausscheidet, ist nach der Formel $\text{Є}_{14}H_{16}Na_2S_2\Theta_9$ zusammengesetzt. Aus ihr kann durch Behandeln mit einer erwärmten Lösung von kohlensaurem Natron das Benzoylhydrür vollständig wieder abgeschieden werden.

Das ächte (blausäurehaltige) Bittermandelöl hat ein spec. Gew. von 1,040 — 1,044. Das aus den Anilinfabriken stammende und zur Darstellung der Theerfarben nicht geeignete Nitrobenzol oder Mirbanöl hat eine Dichte von 1,180 — 1,201 (= 24—25° B.).

Haben qualitative Proben gezeigt, dass ein verdächtiges Bittermandelöl Mirbanöl enthält, so ermittelt man dessen Menge auf folgende Weise:

5 CC. des zu prüfenden Oeles werden genau gewogen. Beständen sie aus reinem Bittermandelöl, so würden sie (bei 12,5° C.) 5,205 bis 5,220 Grm. wiegen, wären sie dagegen nur Mirbanöl, so wäre ihr Gewicht = 5,9 — 6,0 Grm. Aus dem Gewicht obiger 5 CC. lässt sich mithin ein approximativer Schluss auf die quantitativen Verhältnisse der beiden Flüssigkeiten in der untersuchten Probe ziehen, wobei folgende Tabelle benutzt werden kann:

5 CC. reines Bittermandelöl (100 p.C.) wiegen 5,20 Grm.

5 CC. eines Gemisches von 75 B. und 25 Mirbanöl wiegen 5,39 Grm.

---

*) A. Duflos, Prüfung chem. Arzneimittel, 3. Aufl. 1866, p. 196.

5 CC. eines Gemisches von 50 B. und 50 Mirbanöl wiegen 5,57 Grm.

5 CC. eines Gemisches von 25 B. und 75 Mirbanöl wiegen 5,76 Grm.

5 CC. Mirbanöl (100 p.C.) wiegen 5,9—6,0 Grm.

Die 5 CC. des Oeles bringt man in eine Mischflasche mit 35 bis 40 CC. einer Lösung von Natronbisulfit von mindestens 1,225 spec. Gew. (= 28° B.) zusammen, schüttelt tüchtig um, bringt das Volumen der Mischung durch Wasserzusatz auf 50 CC. und giebt dieselbe in die Bürette, die man sich selbst überlässt, bis das Mirbanöl auf der Oberfläche der specifisch schwereren Flüssigkeit als klare Oelschicht sich abgeschieden hat, deren Menge man abliest.

Wendet man zum genauen Messen des abgeschiedenen Mirbanöles noch eine in Zehntel-Kubiccentimeter eingetheilte Pipette an, so kann man die Menge des Zusatzes zum Bittermandelöl bis auf 1—2 p.C. genau bestimmen. Um die Consistenz des Oeles zu verringern und die Vereinigung der Oeltröpfchen zu beschleunigen, empfiehlt W. die Gesammtflüssigkeit mit 5 CC. Benzol oder leichtem Petroleum durchzuschütteln, um durch dessen Volumenzunahme die Quantität des Mirbanöles zu erfahren.

Versuch I. 5 CC. einer Mischung von gleichen Raumtheilen Bittermandelöl und Mirbanöl, gaben, nach obiger Methode behandelt, 24,25 Zehntel-Kubiccentimeter Mirbanöl.

Versuch II. 5 CC. eines käuflichen (für die Seifenindustrie bestimmten, äusserst wohlfeilen) Bittermandelöles ergaben 29,2 Zehntel-Kubiccentimeter (mithin ungefähr 60 p.C.) Zusatz.

---

4) Ueber das spec. Gew. wässeriger Lösungen der Phosphorsäure.

J. Watts hat wässerige Lösungen von Phosphorsäure auf ihr spec. Gew. und ihren Gehalt an wasserfreier Säure untersucht und darüber folgende Tabelle gegeben, welche sicherlich manch Bedürfniss darnach befriedigt und insofern Vertrauen verdient, als der Vf. die möglichste Sorgfalt bei der Analyse aufgewendet und die erhaltenen Resultate durch

mehrfache Proben controlirt hat. (Journ. Chem. Soc. [2] IV. 499).

Die Tabelle bezieht sich auf Beobachtungen bei 15°,5 C. und verlangt strenges Einhalten dieser Temperatur wegen des starken Ausdehnungscoëfficienten dieser Lösungen.

Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$	Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$	Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$
1,508	49,60	1,392	40,86	1,293	32,71
1,492	48,41	1,384	40,12	1,285	31,94
1,476	47,10	1,376	39,66	1,276	31,03
1,464	45,63	1,369	39,21	1,268	30,13
1,453	45,38	1,256	38,00	1,257	29,16
1,442	44,13	1,347	37,37	1,247	28,24
1,434	43,95	1,339	36,74	1,236	27,30
1,426	43,28	1,328	36,15	1,226	26,36
1,418	42,61	1,315	34,82	1,211	24,79
1,401	41,60	1,302	33,49	1,197	23,23

Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$	Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$
1,185	22,07	1,081	10,44
1,173	20,91	1,073	9,53
1,162	19,73	1,066	8,62
1,153	18,81	1,056	7,39
1,144	17,89	1,047	6,17
1,136	16,95	1,031	4,15
1,124	15,64	1,022	3,03
1,113	14,33	1,014	1,91
1,109	13,25	1,066	0,79
1,095	12,18		

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in der wässerigen Lösung fand der Verfasser das sicherste Verfahren in dem Verdampfen mit einer gewogenen Menge Bleioxyds, nachdem er vergeblich statt dessen Magnesia und Zinkoxyd versucht hatte und das titrirende Verfahren mittelst Uranoxydsalzes ganz unzuverlässig gefunden hatte.

Das reine Bleioxyd bereitete er für diesen Zweck durch Behandeln der Mennige mit Salpetersäure und Glühen des rückständigen Superoxyds.

Die Phosphorsäure stellte der Vf. aus gewöhnlichem Phosphor dar (er sagt nicht, ob er auch auf Arsen die Lösung untersuchte, eine jetzt ganz übliche und fast unvermeidliche Verunreinigung jeden Phosphors, aber man darf es wohl voraussetzen, dass er sich vor solchem Irrthum zu schützen bemüht hat).

Anomalien im spec. Gew. fanden sich nicht vor, denn trotz der starken Wärmeentwickelung, welche die syrupsdicke Säure beim Verdünnen mit Wasser darbietet, findet doch keine Volumcondensation statt.

---

5) Chlorsulfoform.

Diese neue Verbindung erhielt W. N. Hartley (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 33) gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge Einfach-Chlorkohlenstoffs (CCl oder $Ɛ_2Cl_4$). Um nämlich dem Rohproduct beigemengten Anderthalb-Chlorkohlenstoff ($Ɛ_2Cl_6$) zu reduciren, behandelte der Vf. dasselbe mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung ($Ɛ_2Cl_6$ + $(KHS)_2$ = $Ɛ_2Cl_4$ + 2KCl + H_2S + S), fällte mit Wasser aus und unterwarf den abgeschiedenen Einfach-Chlorkohlenstoff der Destillation. Dabei hinterblieb in der Retorte ein brauner Rückstand, welcher für sich erhitzt ein Sublimat von Schwefel und feinen Krystallnadeln lieferte. Durch Auskochen mit Alkohol und Thierkohle wurden die Krystalle gelöst und beim Verdunsten schwach gelblich wieder erhalten. Sie besassen die Zusammensetzung $Ɛ_2Cl_2S_3$, in 100 Th.:

		Ber.
Kohlenstoff .	12,93	12,56
Schwefel . .	50,13	50,26
Chlor . . .	36,52	37,17

lassen sich demnach als Sulfoform ansehen, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor vertreten sind.

Dieses gechlorte Sulfoform hat folgende Eigenschaften: die feinen Nadeln besitzen einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, lösen sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und den flüssigen Kohlenchloriden. Schmelzpunkt nicht unter

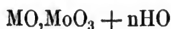
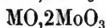
250° C. und sublimirbar vor dem Schmelzen. Mit Salpetersäure bei 130° erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelsäure und weisse Krystallblätter, welche Schwefel enthalten.

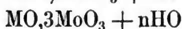
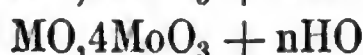
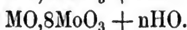
Für die Entstehung des Chlorsulfoforms weiss der Vf. keine Erklärung zu geben, ausser dass der frei gewordene Schwefel sich mit $\overline{C}_2Cl_2$ (Halbchlorkohlenstoff) vereinigt welcher einen Verunreinigungsbestandtheil der beiden andern Kohlenchloride bildete. Dafür spricht, dass reiner $\overline{C}_2Cl_6$ von Kaliumsulfhydrat gar nicht angegriffen wird und $\overline{C}_2Cl_2$ nur dann, wenn eine hinlängliche Menge Schwefel während der Reaction frei wird.

---

6) Molybdänsaure Salze.

Herr Prof. Gottlieb hat der Wiener Akademie eine Abhandlung seines Assistenten F. Ulik über Molybdänsäure und deren Salze vorgelegt, worin gezeigt wird, dass es 6 verschiedene Reihen von molybdänsauren Salzen giebt, welchen folgende allgemeine Formeln entsprechen:


$$MO,MoO_3 + nHO$$

$$MO,2MoO_3$$

$$3MO,7MoO_3 + nHO$$

$$MO,3MoO_3 + nHO$$

$$MO,4MoO_3 + nHO$$

$$MO,8MoO_3 + nHO.$$

Die bisher bekannten Salze der Molybdänsäure gehören in die 1., 3. und 4. Reihe. Es ergab sich aus den Untersuchungen, dass die Salze der vierten Reihe sich durch gewisse allgemeine Eigenschaften auszeichnen und dass sie in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, von denen die eine krystallinisch, die andere amorph ist. Dasselbe gilt von den Salzen der 5. Reihe. Die Salze der letzten Reihe krystallisiren deutlich, mitunter schön, und sind meist löslich im Wasser.

Ferner ergab sich, dass zwischen Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure eine entschiedene Analogie herrscht, indem die Molybdänsäure ein der schwefelsauren Magnesia analog zusammengesetztes Magnesiasalz: $MgO,MoO_3 + 7HO$

bildet, welches mit den neutralen Alkalisalzen Doppelsalze von der Zusammensetzung:

$$KO,MgO,2MoO_3 + 2HO,NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$$

zu bilden vermag. Auch lässt sich in ersterem Doppelsalze die Hälfte der Molybdänsäure durch Chromsäure substituiren. Es wird ferner berichtet über ein Kali-Natron-Doppelsalz der Molybdänsäure, über eine in schönen Krystallen auftretende und interessante Eigenschaften zeigende Oxydationsstufe des Molybdäns, sowie über die Darstellung und Eigenschaften der löslichen Molybdänsäuren. (Anz. d. Wien. Akad. v. 9. Mai).

---

7) Ueber die Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus.

Ueber diesen Gegenstand haben die Candidaten der Medicin Verson und Klein der Wiener Akademie eine Abhandlung vorgelegt.

Verson hat sich in zwei je achttägigen Perioden des Genusses gesalzener Speisen enthalten. Die Salzenthaltung wurde mit der grösstmöglichen Strenge durchgeführt. Von einem Normalverbrauche von circa 25 Grm. täglich wurde auf 1,5 Grm. herabgegangen, welche die in den Nahrungsmitteln selbst enthaltene Kochsalzmenge ist.

Bei solchem Regimen hat Verson im Laufe von acht Tagen 45 Grm. Kochsalz mehr ausgegeben als eingenommen. Das Blut, welches durch wiederholte Aderlässe gewonnen und untersucht wurde, betheiligte sich bei dieser Mehrausgabe mit circa 5 Grm. und verlor mit dem Kochsalze auch beinahe ein p.C. seines Wassers.

Nach dem Versuche überlud sich der Körper im Laufe von fünf Tagen mit mehr Kochsalz und Wasser als er in acht Tagen verloren hatte. In diesen fünf Tagen wurde die Einnahme von der Ausgabe um circa 56 Grm. übertroffen, wovon etwas über 6 Grm. dem Blute zu Gute kamen; gleichzeitig stieg der Wassergehalt des Blutes von 78,21 p.C. auf 79,29 p.C. Diese Zunahme an Wasser machte sich auch geltend in der Gewichtszunahme des gesammten Körpers um 1,6 Kilogrm. Während dieser Tage stieg die Menge des Getränkes, während

die Harnmenge auffällig sank, und zwar von 1115 CC auf 650 CC am ersten Tage des wieder eröffneten Kochsalzgenusses.

Während des Kochsalzhungers war die Menge der ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen erhöht, und zwar fielen die Zahlen in der ersten Versuchsperiode noch höher aus als in der zweiten.

In den ersten Tagen der ersten Versuchsperiode wurde der Zustand ziemlich schlecht ertragen. Die Körpertemperatur war erhöht, es machte sich ein Gefühl von Völle im Magen und dann eine beträchtliche Mattigkeit geltend. In den letzten Tagen nahmen diese Erscheinungen eher ab als zu, und in der zweiten Versuchsperiode wurde der Zustand überhaupt besser vertragen.

Die Verfasser kommen zu dem Schlusse, dass die Chlorarmuth für den Organismus ein Reiz sei, in dem Sinne, wie es Rosenthal von der Sauerstoffarmuth des Blutes für das Athmungscentrum und Stricker von der verminderten Concentration des Blutes überhaupt für die farblosen Blutzellen nachgewiesen haben. In Folge des Reizes trete die erhöhte Consumtion der Eiweisskörper ein und darin sei auch das Gefühl der Mattigkeit begründet. Für den Reiz in Folge der Chlorarmuth könne aber der menschliche Organismus abgestumpft werden.

Das Kochsalz ist also nur insofern ein unentbehrliches Nahrungsmittel, als wir vom Hause aus daran gewöhnt sind, als sich ja schon der Embryo in dem kochsalzhaltigen Plasma der Mutter badet. Man könnte aber allmählig dieses Genussmittel restringiren, ohne dass deswegen der Organismus mehr darunter zu leiden brauchte, als diess bei der Restringirung anderer gewohnter Genussmittel der Fall ist.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

8) Ueber die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure

giebt H. Hlasiwetz (Sitzungsber. der kais. kön. Akad. d. Wissensch. zu Wien) folgende vorläufige Notiz:

Die genannten drei Säuren bromiren sich gleich der Protocatechusäure sehr schnell und leicht durch einfaches Zusammenreiben mit Brom in einer Reibschale.

Nachdem man einen kleinen Ueberschuss an Brom hinzugebracht hat, erwärmt man die Schale auf dem Wasserbade, und hat, nachdem alles Flüchtige verjagt ist, etwas gefärbte, zu Pulver zerreibliche Massen, die durch Umkrystallisiren völlig rein werden.

Hierzu genügt bei der Bromgallussäure und Brompyrogallussäure siedendes Wasser; für die Bromoxyphensäure muss verdünnter Alkohol angewendet werden.

Die *Bromgallussäure*, $\Theta_7H_4Br_2\Theta_5$, bildet monoklinoëdrische Krystalle. Sie haben einen Stich ins Bräunliche, und lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht. Die Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid violettblau, mit Ammoniak feuerroth, später braun. Mit Barytwasser entsteht ein Niederschlag, der sich beim Schütteln indigoblau färbt.

Brompyrogallussäure, $\Theta_6H_3Br_3\Theta_3$, bildet glänzende flache Nadeln des rhombischen Systems von lichter Lederfarbe, die sich schwerer als Bromgallussäure, aber vollständig in heissem Wasser lösen. Ihre Reactionen gegen die genannten Reagentien sind fast genau dieselben wie die der vorigen Verbindung.

Die *Bromoxyphensäure*, $\Theta_6H_2Br_4\Theta_2$, ist in Wasser unlöslich, aus verdünntem Weingeist sehr krystallisationsfähig, und erscheint in lichtröthlich bräunlichen Nadeln des rhombischen Systems. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, mit Aetzkali wird sie goldgelb, mit Barytwasser entsteht eine gelbliche gelatinöse Fällung.

Aus der Einwirkung des Kalis auf die Bromoxyphensäure wäre eine Säure von der Formel der Akonitsäure $\Theta_6H_6\Theta_6$ zu erwarten gewesen. Wahrscheinlich in Folge einer tiefer greifenden Spaltung erhielt ich jedoch Essigsäure und Oxalsäure.

X.

Ueber den Farbstoff des Safrans.

Von

Dr. B. Weiss.

(Mitgetheilt von Prof. A. Claus.)

Die ziemlich weit auseinandergehenden Angaben über den Safranfarbstoff (Polychroit), welche von Henry*), Lagrange**) und Quadrat***) vorliegen, führen leicht zu der Vermuthung, dass diese Chemiker nicht alle die *gleiche* Substanz unter Händen gehabt, sondern durch die Operationen der Gewinnung selbst mehr oder weniger veränderte Stoffe beschrieben haben möchten. In der That scheinen Untersuchungen, die Dr. Weiss im vorigen Sommer im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt hat, und deren wesentliche Resultate ich im Folgenden kurz zusammenstelle, eine Bestätigung dieser Vermuthung geliefert zu haben.

Es handelte sich zunächst darum, den Farbstoff zu isoliren auf einem Wege, auf welchem alle solche Reactionen vermieden werden, die eine Modificirung leicht veränderlicher Substanzen bewirken können. In diesem Sinne schien die einfachste Methode die folgende zu sein: der bei 100° getrocknete Safran wird zunächst in einem Mohr'schen Extractionsapparat mit Aether erschöpft, wodurch der grösste Theil der Substanzen, welche das Lagrange'sche und Henry'sche Präparat verunreinigten, namentlich Fette, Wachs und ätherisches Oel entfernt werden. In den Safrannarben selbst bleibt nach dieser Extraction ausser dem unveränderten Farbstoff Gummi, Pflanzenschleim und Zucker nebst den anorganischen Salzen zurück; durch Digeriren mit Wasser lassen sich diese Körper alle in Lösung bringen und auf Zusatz der gehörigen Menge absoluten Alkohol's werden aus dieser wässerigen Lösung Gummi, Pflanzenschleim und die meisten Aschenbestand-

*) Journ. de Pharm. 1821.

**) Journ. de Pharm. 1812.

***) Dies. Journ. 1852.

theile entfernt. Wird nun die so erhaltene weingeistige Lösung mit Aether gemischt, so scheidet sich der Farbstoff nur mit geringen Mengen von Zucker und Salzen verunreinigt, ab.

Der aromatische Bestandtheil des Safrans, der fast vollständig in dem ersten ätherischen Extract sich befindet, ist wesentlich ein ätherisches Oel, aber in so geringer Quantität vorhanden, dass aus einem Pfund Safran nicht einmal die für eine Elementaranalyse nöthige Menge im reinen Zustand erhalten werden konnte. Es ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das den angenehmen süsslichen Geruch des Safrans in hohem Grade besitzt, bei längerem Stehen an der Luft dickflüssig wird und sich verharzt. In Wasser gebracht verschwindet es allmählich unter Zurücklassung eines weissen Häutchens, während die Flüssigkeit saure Reaction annimmt; salpetersaures Silberoxyd reducirt es sehr schnell, schon in der Kälte.

Der Farbstoff, wie er in der oben beschriebenen Weise durch Fällen mit Aether aus der weingeistigen Lösung erhalten wird, ist ein schön orangerother Niederschlag, der sich zu einer vollkommen durchsichtigen Masse von honigartiger Consistenz absetzt. Ueber Schwefelsäure trocknet diese zu einem brüchigen, schön rubinrothen, glasglänzenden Körper ein, der begierig aus der Luft Wasser anzieht und allmählich zerfliesst. Er besitzt keinen Geruch, dagegen einen etwas süsslichen Geschmack und löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist sehr leicht auf. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol lässt sich nur eine sehr geringe Menge (nur bis zur schwach weingelben Färbung) in Lösung bringen, und wenn die honigartige Masse mit absolutem Alkohol behandelt wird, so wird ihr das Wasser entzogen, sie verliert ihre zähe Consistenz und geht in einen harten, pulverigen Zustand über. An der Luft erleidet die Substanz fast keine Veränderung und auch der Einwirkung von schwefliger Säure widersteht der Farbstoff; beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff aber durch die wässerige Lösung nimmt diese ein dunklere, gelbbraune Färbung an, und durch salpetrige Säure wird sie rasch, durch Chlor augenblicklich vollständig entfärbt.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech wird der Farbstoff

anfangs etwas dunkler und stark glänzend, bei stärkerem Erhitzen bläht er sich auf unter Entwicklung gelber Dämpfe, die den charakteristischen Caramelgeruch deutlich erkennen lassen, dann tritt Verkohlung ein und beim vollständigen Verbrennen der entstandenen, porösen Kohle hinterbleiben kleine Mengen von kohlensauren Alkalien. Danach ist der Farbstoff noch nicht im reinen Zustand isolirt, sondern noch durch eine, wenn auch geringe Menge von Salzen und Zucker verunreinigt, welcher letztere durch die Fehling'sche Reaction auf das evidenteste nachgewiesen werden konnte. Eine vollständige Entfernung dieser Verunreinigung ist leider auf keine Weise gelungen: Versuche mit allen nur denkbaren Lösungsmitteln führten zu keinem Resultat. Eine Zersetzung des Zuckers durch Gährung konnte wohl eingeleitet werden, aber nach kurzer Zeit schlug sich der Farbstoff auf der Hefe nieder, so dass man aus Furcht, es möchte auch der Farbstoff eine Zersetzung erleiden, auch dieses Verfahren aufgeben musste; dialytische Versuche blieben ebenfalls erfolglos. Beim Durchfiltriren der wässerigen Lösung durch Thierkohle wird der Farbstoff allerdings in ziemlicher Menge aufgenommen, aber auch damit ist Nichts gewonnen, weil er der Kohle, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht wieder entzogen werden kann; der gleiche Umstand macht die Anwendung von Pflanzenfaser erfolglos. Durch basich-phosphorsauren Kalk oder kohlensaure Magnesia lässt sich der Farbstoff ebenfalls niederschlagen, aber diese Bindungen sind so locker, dass beim Auswaschen mit Wasser schon der grösste Theil des Farbstoffs in's Filtrat geht, ehe noch aller Zucker entfernt ist. Frischgefälltes Thonerdehydrat schien in dieser Weise noch am ersten ein günstiges Resultat zu versprechen, insofern zwar auch immer beim Auswaschen ein etwas gelbgefärbtes Filtrat entsteht, aber doch der grösste Theil des Fabstoff's in der Thonerdeverbindung zurückgehalten bleibt, nachdem die Verunreinigungen entfernt sind. Von dieser Thonerdeverbindung, der Einfachheit halber bezeichnen wir sie als *Thonerdelack*, wurde eine grössere Quantität dargestellt, und so lange durch Ausspühlen mit Wasser gereinigt, bis das abfliessende Waschwasser keine Spur einer Zuckerreaction mehr erkennen liess. Durch Kochen

mit Wasser oder verdünntem Weingeist wird diesem Lack jedoch der Farbstoff nicht wieder entzogen, es entstehen allerdings dabei schwach gelb gefärbte Lösungen, aus denen aber nach dem Abdunsten ein thonerdehaltiger Rückstand resultirt. Schien uns dieses Verhalten zu der Vermuthung zu berechtigen, dass wir es in dem Thonerdelack mit einer bestimmten chemischen Verbindung des Farbstoffes mit Thonerdehydrat zu thun hätten, so bewiesen angestellte Analysen das Gegentheil. Aus zwei verschiedenen Darstellungen erhaltener Lack wurde bei 100^0 getrocknet, und so analysirt, dass in je einem Theil die Thonerde direct bestimmt, der andere Theil aber einer Elementaranalyse unterworfen wurde. Die Thonerdebestimmungen lieferten für beide Präparate ziemlich gleiche Zahlen (67,69 und 67,44 p.C.): Für die Elementaranalysen, auf die nach Abzug der Thonerde bleibende organische Substanz und Wasser berechnet, stellten sich aber solche Differenzen heraus, dass eine directe analytische Untersuchung des Lack's aufgegeben werden musste. Noch blieb uns die Möglichkeit, vielleicht durch Behandeln mit verdünnten Säuren aus dem Lack die Thonerde entfernen und so zu reinem Polychroit gelangen zu können. Wir wandten zu diesem Zwecke verdünnte Schwefelsäure an, und beobachteten dabei eine Reaction, die schon von Henry angegeben ist und auch uns beim Behandeln des Honigfarbstoffes mit verdünnten Säuren schon aufgefallen war: eine Reaction, welche uns bei genauerer Ueberlegung die Resultatlosigkeit für die directe Untersuchung des primären Safranfarbstoffs wohl einsehen liess. Es tritt nämlich durch Einwirkung verdünnter Säuren eine Zerlegung des Polychroit's ein und zwar in 3 Körper: *in einen rothen*, *dem Polychroit äusserlich ganz ähnlichen* (secundären) *Farbstoff*, in *Zucker* und *in ein aromatisches Oel von dem charakteristischen Geruch des Safrans.* Dieser letztere Umstand namentlich musste uns zu der Vermuthung führen, dass in den Safrannarben ursprünglich nur ein *Glykosid*, eben der sogenannte Polychroit enthalten sei, *durch dessen Zerlegung erst der aromatische Bestandtheil gebildet werde;* und wenn wir auch die chemische Identität des direct aus dem Safran gewonnenen und des beim Zersetzen des Polychroit's durch Säuren künst-

lich dargestellten Oeles nicht analytisch belegen können, weil die Menge des ersteren dazu nicht ausreichendes Material bot; so sind doch die äusseren Eigenschaften beider Körper so vollkommen übereinstimmend, dass uns kaum ein Zweifel daran aufkommen kann; und ganz besonders scheint noch der Umstand dafür zu sprechen, dass eben aus den Narben direct so *wenig* ätherisches Oel erhalten wird. Nimmt man diese Speculation als der Wahrheit entsprechend an, dann ist es auch klar, dass das, was als Polychroit aus dem Safran erhalten wird, keinen reinen chemischen Körper repräsentirt, sondern dass darin neben den primären Farbstoff auch grössere oder kleinere Mengen des secundären Farbstoff's enthalten sein müssen, da bei den beschriebenen Darstellungsoperationen dieser wenigstens zum grössten Theil mit jenem den gleichen Weg verfolgt. Und in diesem Sinne muss natürlich eine analytische Untersuchung des Polychroits ganz zwecklos erscheinen. Damit war der Untersuchung ein neuer Gesichtspunkt eröffnet und es wurde zur Untersuchung der Spaltungsproducte des Polychroits geschritten, und diese gelang aus dem verhältnissmässig spärlichen Material nur dadurch, dass sich neben dem ätherischen Oel auch zugleich der secundäre Farbstoff vollständig gewinnen lässt. Für die Zersetzung mit Schwefelsäure benutzten wir eine wässerige, verdünnte Lösung des honigartigen Farbstoffs, welcher in einer tubulirten Retorte unter Einleiten eines Stromes Wasserstoffgas nach und nach verdünnte Schwefelsäure zugefügt wurde. Dabei ist nur zu beachten, dass kein zu grosser Ueberschuss von Schwefelsäure gegeben wird, weil in diesem Falle bei der nachherigen Destillation des ätherischen Oeles braune Zersetzungsproducte erzeugt werden, welche die Reindarstellung des secundären Farbstoff's sehr erschweren und natürlich einen Verlust an Material bedingen.

Der secundäre Farbstoff, welchem wir den Namen *Crocin* beilegen, stellt so, wie er bei der angegebenen Reaction erhalten wird, ein schön roth gefärbtes Pulver dar; er entwickelt im reinen Zustand mit Schwefelsäure behandelt keinen Geruch mehr nach aromatischem Oele; in Alkohol ist er sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Aether ge-

fällt; Wasser löst nur sehr wenig von ihm auf, dagegen in verdünnten Alkalien löst er sich leicht zu hellgelben Flüssigkeiten, die ihn auf Zusatz von Säuren wieder in purpurrothen Flocken fallen lassen. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge erleidet er Zersetzung und die sich dabei entwickelnden Dämpfe besitzen einen eigenthümlichen, stechenden, scharfen Geruch. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugen denselben Farbenwechsel, wie mit Polychroit, in sehr dünnen Schichten mit Schwefelsäure übergossen entsteht zuerst eine tiefblaue Färbung, die allmählich ins Violette und endlich in braun übergeht; bei der gleichen Reaction mit Salpetersäure tritt eine grüne Färbung ein, die durch gelb in braun übergeht. In Wasser vertheiltes Crocin geht nach Zusatz von Salpetersäure vollkommen in farblose Lösung, in der sich keine Oxalsäure nachweisen lässt; durch Chlor wird es entfärbt, schweflige Säure ist ohne Einwirkung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt sich das Crocin anfangs dunkler, beginnt dann etwa bei 150° sich aufzublähen, entsendet dabei gelbe Dämpfe ohne Caramelgeruch und verbrennt endlich vollständig. Bei der Elementaranalyse wurden erhalten: 63,1 p.C. C und 6,7 p.C. H; und 63,41 p.C. C und 6,59 p.C. H.

Um das Atomgewicht festzustellen, wurde die Bleiverbindung dargestellt, indem die alkoholische Lösung des Crocins mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker gefällt wurde; der orangegelbe Niederschlag ist etwas in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich; durch fortgesetztes Auswaschen mit Alkohol und Wasser wurde er gereinigt; doch scheint ihm zu lange anhaltendes Behandeln mit ersterem Farbstoff zu entziehen, da sich, je länger das Auswaschen fortgesetzt wurde, ein um so grösserer Bleigehalt ergab. Drei Analysen, bei denen nach der Verbrennung das Blei im Porzellanschiffchen bestimmt werden konnte, ergaben die folgenden Resultate:

I. 46,97 p.C. C, 4,3 p.C. H und 27,85 p.C. PbO.

II. 47,2 p.C. C, 4,6 p.C. H und 27,12 p.C. PbO.

III. 45,4 p.C. C, 4,47 p.C. H und 28,62 p.C. PbO.

Unter der Voraussetzung, dass in der Bleiverbindung Blei für Wasserstoff eingetreten anzunehmen ist, ergiebt sich über-

einstimmend mit den obigen Analysen daraus für das Crocin die Zusammensetzung $C_{32}H_{18}O_{12}$.

		Ber.	Gef.		
			I.	II.	III.
C_{32}	= 192	62,76	63,1	63,4	—
H_{18}	= 18	5,87	6,7	6,5	—
O_{12}	= 96	31,37	—	—	—

		Ber.	Gef.		
			I.	II.	III.
C_{32}	= 192	47,00	46,97	47,28	45,42
H_{17}	= 17	4,15	4,30	4,60	4,47
O_{11}	= 88	21,51	—	—	—
PbO	= 112	27,34	27,85	27,12	28,62

Im Laufe unserer Untersuchungen erhielten wir mehrmals einen rothgefärbten Körper, der in vielen Beziehungen mit dem Crocin Aehnlichkeit hat. Bei der Darstellung des honigartigen Polychroits blieben nämlich nach der letzten Fällung mit Aether tingirte Flüssigkeiten, aus denen sich nach dem Abdestilliren des Aethers und des grössten Theiles des Alkohols beim längeren Stehen in kleinen Mengen nach und nach eine prachtvoll dunkelrothe Substanz ausschied, während sich in diesen Flüssigkeiten der aromatische Geruch des Safrans und zwar nicht einmal in unbedeutendem Grade bemerkbar machte. Dieser Farbstoff, der sich auch, wenn Polychroit in alkoholischer Lösung längere Zeit an der Luft stehen gelassen wird, bildet und vielleicht in Folge von Essigsäurebildung aus dem Polychroit erzeugt wird, stimmt in beinahe allen seinen Eigenschaften mit dem Crocin überein: nur ist er in Alkohol etwas weniger, in Wasser dagegen leichter löslich als letzteres. Die Analysen lieferten:

I. 61,60 p.C. C und 7,09 p.C. H;
II. 61,68 p.C. C und 7,30 p.C. H;
III. 61,98 p.C. C und 7,49 p.C. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Crocinhydrat's nämlich $C_{32}H_{19}O_{13} = C_{32}H_{18}O_{12} . HO$; und der Umstand, dass dieses interessante Product in Alkohol gelöst und mit absolutem Aether gefällt, einen dem Crocin auch in den Löslichkeitsverhältnissen ganz entsprechenden Niederschlag liefert, scheint diese Annahme zu bestätigen. Leider genügten die

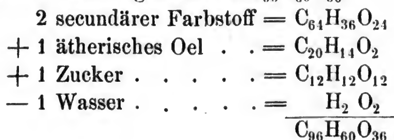
Mengen, die zu Gebote standen, nicht, um mit Sicherheit den Beweis dafür zu liefern.

Das beim Zersetzen des Polychroits entstehende ätherische Product ist ein leichtbewegliches, gelbes Oel, das, wie gesagt, den starken, aromatischen Geruch des Safrans in hohem Grade besitzt; sein Siedepunkt konnte nicht ganz genau ermittelt werden, er liegt zwischen 208—210° C. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, wird es von Wasser nicht gelöst; aber bei längerer Berührung mit Wasser wird es zersetzt, es bleiben nur noch die Contouren der einzelnen Oeltropfen in Form weisser Häutchen und die wässerige Flüssigkeit nimmt saure Reaction an. Kalilauge entwickelt beim Erhitzen unter Zersetzung stechende Dämpfe, alkoholische Kalilösung bewirkt Verharzung; Silberlösung wird sehr schnell, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, reducirt; saure schwefligsaure Alkalien bilden mit ihm keine Verbindung; dagegen beim Schütteln mit, freies Jod haltender Jodkaliumlösung nimmt das Oel Jod auf, indem es sich braun färbt, Alles Reactionen, die das aus den Safrannarben direct ausgezogene Oel ganz ebenso liefert. Es scheint, dass das Oel an der Luft eine allmähliche Oxydation erleidet, wenigstens möchten die Differenzen in den Analysen, welche einestheils mit dem direct gewonnenen Oel, anderntheils nach nochmaliger fractionirter Destillation im Wasserstoffstrom mit demselben vorgenommen wurden, darauf hindeuten. Die ersteren Analysen ergaben nämlich:

I. 78,11 p.C. C und 9,19 p.C. H,
II. 78,4 p.C. C und 9,4 p.C. H,
III. 78,61 p.C. C und 9,34 p.C. H.

Die mit der auf die angegebene Weise gereinigten Substanz angestellte Verbrennung ergab dagegen: 80,4 p.C. C und 9,5 p.C. H. Die letzteren Zahlen führen zu der Formel $C_{20}H_{14}O_2$, welche 80,0 p.C. C und 9,3 p.C. H. verlangt. Eine Dampfdichtebestimmung, welche übrigens keine Ansprüche auf grosse Genauigkeit machen kann, weil sie nur mit sehr wenig Material und noch dazu mit nicht einmal ganz gereinigter Substanz gemacht wurde, gab 6,33.

Noch schien es von Interesse, nachdem die Formeln für das Crocin und das ätherische Oel festgestellt waren, zu bestimmen, wie viel Zucker aus einer gewogenen Menge des Polychroits bei seiner Spaltung sich bildet, um so einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des letzteren ziehen zu können. Für diesen Versuch lässt sich der honigartige Farbstoff nicht gut direct verwenden, weil man ihn nicht leicht in vollständig trocknem Zustand zu erhalten vermag, wir benutzten dazu ein anderes Material, welches aus einem Niederschlag des Polychroits mit basisch essigsaurem Blei erhalten werden kann. Suspendirt man diese Bleiverbindung in vielem Wasser und setzt vorsichtig, tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu aber nicht so viel, dass alles Blei in schwefelsaures Salz übergeführt wird, so erhält man eine fast reine Auflösung von Polychroit, nach deren Eindampfen der letztere als eine rothe Masse zurückbleibt, die leicht und sicher vollkommen getrocknet werden kann, und nur durch geringe Mengen Zucker verunreinigt ist. Von dieser bei 100° C. getrockneten Substanz wurde eine bestimmte Menge genau abgewogen und in Wasser zu 50 C.C. gelöst; in einem Theile wurde der Zuckergehalt durch Titration mit Fehling'scher Lösung direct bestimmt, es ergaben sich 9,80 p.C. Zucker; ein zweiter gemessener Theil der Lösung wurde mit Schwefelsäure zur vollständigen Zersetzung des Polychroits gekocht, und nun ergaben sich bei der Titration 27,54 p.C. Zucker. Wenn man von der angewandten Substanz 9,8 p.C. abzieht und die übrigen 90,2 p.C. als Polychroit annimmt, so wären bei der Zersetzung desselben 19,49 p.C. Zucker gebildet. Diese Zahlen entsprechen ziemlich genau der Zuckermenge, welche sich berechnet, wenn man den Polychroit aus zwei Molekülen des secundären Farbestoffs und ein Molekül ätherischen Oeles und 1 Molekül Traubenzucker minus 1 Molekül Wasser bestehend ansieht. Dann folgte Formel $C_{96}H_{60}O_{36}$:



2 secundärer Farbstoff	=	$C_{64}H_{36}O_{24}$
+ 1 ätherisches Oel . .	=	$C_{20}H_{14}O_{2}$
+ 1 Zucker	=	$C_{12}H_{12}O_{12}$
— 1 Wasser	=	$H_2\ O_2$
		$C_{96}H_{60}O_{36}$

Nach dieser Formel würde sich die Entstehung von 19,6 p.C. Zucker berechnen.

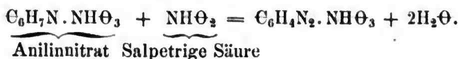
Freiburg i/B., 3. Mai 1867.

XI.

Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen.

Das Resultat seiner weiteren Forschungen in dieser Richtung, welche jetzt speciell das Diazobenzol betreffen, theilt P. Griess mit in Journ. of Chem. Soc. [2] **5**, 36.

Die Entstehungsweise des Diazobenzols auf die eine Art hat der Vf. schon früher angeführt (dies. Journ. **98**, 311). Jetzt giebt er die leichteste Darstellungsmethode an, welche in der Behandlung des mit Wasser zu dickem Brei angerührten salpetersauren Anilins mit salpetrigsaurem Gas besteht. Sobald das Anilinsalz in Lösung gegangen ist, was unter starker Wärmeentwicklung geschieht, befindet sich darin das salpetersaure Diazobenzol, welches aus der von etwas Harz abfiltrirten Lösung nach Zusatz von Alkohol und Aether ausgefällt wird. Die abgeschiedenen Krystalle reinigt man durch Wiederlösen in kaltem schwachen Weingeist und Ausfällen mittelst Aethers, wobei man sie als lange weisse Nadeln gewinnt. Diese bestehen aus $C_6H_4N_2,NHO_3$. Der Process für ihre Bildung verläuft demnach so:



$$\underbrace{C_6H_7N.NHO_3}_{\text{Anilinnitrat}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = C_6H_4N_2.NHO_3 + 2H_2O.$$

Man muss aber bei dieser Darstellungsweise darauf achten, dass die Temperatur während des Einleitens der salpetrigen Säure nicht über 30° C. steigt, sonst tritt eine heftige Stickstoffentwicklung ein, die nicht vor der völligen Zerstörung der Substanz zu hemmen möglich ist.

Die oft mehrere Zoll langen weissen Nadeln des *salpetersauren Diazobenzols* lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol und fast gar nicht in Aether und Benzol. Im Exsiccator erleiden sie keinen Gewichtsverlust und schon

unter 100° C. explodiren sie überaus gewaltsam, schlimmer als Knallquecksilber und Jodstickstoff. Eiserne Platten von einigen Linien Dicke werden, wenn man etwas grössere Mengen auf ihnen erhitzt, zu Atomen zertrümmert. Auch durch Reibung, Druch und Schlag explodiren sie und man muss sie namentlich im trocknen Zustande äusserst vorsichtig behandeln.

Mit Wasser gekocht, zersetzt sich diese Verbindung in Carbolsäure, Salpetersäure und Stickstoff ($Є_6H_4N_2 . NHΘ_3 + H_2Θ = Є_6H_6Θ + NHΘ_3 + N_2$) und durch die Ermittelung der beiden letzteren gelang es die Zusammensetzung des Nitrats als $Є_6H_4N_2 . NHΘ_3$ festzustellen.

Das *schwefelsaure Diazobenzol*, $Є_6H_4N_2 . SH_2Θ_4$, wird aus dem sauren schwefelsauren Anilin wie das vorige bereitet, aber die Umwandlung geht nur sehr träge vor sich. Man kommt daher schneller zu dem Präparat, wenn das rohe Nitrat in concentrirter Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Aether vermischt wird, wobei sich das Sulfat mit etwas Wasser als Schicht am Boden des Gefässes niederschlägt. Nach Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit löst man die untere nochmals in absoluten Alkohol und fällt durch Aether und stellt die abgeschiedene Schicht in flache Gefässe unter den Exsiccator. Bald erstarrt sie zu einem Brei weisser Krystalle, welche man mit Aether-Alkohol wäscht, in verdünntem Weingeist löst und durch Aether wieder fällt.

Sofort aus der Mutterlauge entfernt und über Schwefelsäure getrocknet, ziehen die Krystalle an der Luft schnell Wasser an, lösen sich sehr leicht darin, schwer in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether. Durch kochendes Wasser werden sie unter Gasentwicklung zersetzt, trocken erhitzt verpuffen sie schwach bei etwa 100° C.

Bromwasserstoffsaures Diazobenzol, $Є_6H_4N_2 . HBr$, entsteht bei Einwirkung von Brom auf Diazoamidbenzol (dies. Journ 98, 310) entsprechend der Gleichung: $Є_{12}H_{11}N_3 + 6Br = Є_6H_4N_2 . HBr + Є_6(H_4Br_3)N + 2HBr$. Wenn ätherische Bromlösung zu einer concentrirten Lösung des Diazoamidbenzols gesetzt wird, scheidet sich die neue Verbindung sofort aus

und in der Mutterlauge bleibt das Tribromanilin gelöst. Man befreit die ausgeschiedenen Krystalle sofort von der Mutterlauge, wäscht sie mit Aether bis zur Weisse und trocknet sie über Schwefelsäure, alles so schnell als möglich, weil sie sehr unbeständig sind. Sie bilden weisse perlglänzende Blätter, lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether, reagiren stark sauer und explodiren eben so leicht und heftig wie das Nitrat. Auch trocken zersetzen sie sich in wenigen Tagen.

Ein *Superbromid*, $Є_6H_4N_2.HBr.Br_2$, erhält man durch Behandlung wässeriger Lösung des Nitrats mit Bromwasser. Es bildet gelbe Tafeln, die in Wasser und Aether nicht, in Alkohol schwer sich lösen und bei geringer Temperaturerhöhung schon verpuffen.

Das *Platinsalz*, $Є_6H_4N_2.HCl.PtCl_2$, scheidet sich bei Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten wässerigen Nitratlösung des Diazobenzols in gelben Prismen aus, die unlöslich in Alkohol und Aether sind, beim Erhitzen verpuffen und sich von selbst zersetzen.

Das *Goldsalz*, $Є_6H_4N_2.HCl.AuCl_3$, schlägt sich als hellgelbes krystallinisches Pulver zu Boden, welches in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol aber löslich ist.

Durch den Eintritt des Stickstoffs an die Stelle von Wasserstoff hat das Anilin von seinen stark basischen Eigenschaften so viel eingebüsst, dass das Diazobenzol, obwohl noch basisch, doch auch mit stärkeren Basen als Säure sich verbinden kann. Von dieser Art Verbindungen hat der Vf. folgende dargestellt.

Kali-Diazobenzol, $Є_6H_4N_2.KHΘ$, durch Zersetzung des Nitrats mit überschüssigem Kali bereitet und nach gehöriger Reinigung schliesslich aus alkoholischer Lösung durch Aether ausgefällt, krystallisirt in weissen weichen Blättern, die an der Luft roth werden, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, lösen, erhitzt bei 130° explodiren und trocken sich lange unzersetzt aufbewahren lassen. Die stark alkalische Lösung dagegen färbt sich bald gelb und scheidet nachher eine rothgelbe Substanz ab.

Silber-Diazobenzol, $Є_6H_4N_2.AgHΘ$, fällt als chocolade-

farbiger Niederschlag, wenn die vorige Verbindung mit Silbernitrat versetzt wird. Er ist sehr beständig, unlöslich in den gewöhnlichen neutralen Menstruis, aber leicht in Salpetersäure und explodirt erhitzt heftig.

Baryt-Diazobenzol durch Wechselzersetzung der Kali- mit einer Barytverbindung, bildet weisse schwerlösliche Nadeln, die gelblich werden und sich zersetzen.

Zink-Diazobenzol ist ein weisses amorphes unlösliches Pulver. Eben so *Blei*-Diazobenzol. Die Kupferverbindung ist braun, die Quecksilberverbindung weiss.

Diazobenzol, $C_6H_4N_2$, erhält man als dickes gelbes höchst unbeständiges Oel von eigenthümlichem Geruch, wenn die obige Kaliverbindung mit Essigsäure zersetzt wird. Schon nach kurzer Zeit entwickelt es Gas und verwandelt sich in eine braunrothe Substanz und dabei findet so starke Wärmeentwicklung statt, dass gefährliche Explosionen zu befürchten sind. Aether löst es sogleich mit rother Farbe, aber die Gasentwicklung fährt tumultuarisch fort.

Auch mit organischen Basen verbindet sich das Diazobenzol und als solch eine Verbindung kann zunächst das früher (dies. Journ. 98, 310) beschriebene Diazoamidbenzol betrachtet werden. In der That löst sich die Formel dieses Körpers in die des Diazobenzols und Anilins auf $\left\{\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_6H_7N \end{matrix}\right.$ und man kann sie eben so gut durch Behandlung des salpetersauren Diazobenzols mit Anilin gewinnen als auf die früher angegebene Weise.

In gleicher Art kann man eine Verbindung des *Diazobenzols* mit *Bromanilin*, $\left.\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_6H_6BrN \end{matrix}\right\}$, in gelben Nadeln oder Tafeln, leicht in Aether, schwerer in Alkohol löslich, gewinnen, deren Platinsalz $C_{12}H_{10}BrN_3 . HCl . 2PtCl_2$ haarfeine ledergelbe Krystalle darstellt.

Salpetersaures *Diazobenzol-Naphthylamin*, $\left.\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_{10}H_9N \end{matrix}\right\} NHO_3$, bildet einen violetten krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Alkohol in schönen Prismen anschiesst. Seine Bildung besteht einfach in einer Addition des Naphthylamins

zu dem salpetersauren Diazobenzol. Die in Wasser und Aether unlöslichen Prismen lassen Licht mit rother Farbe durch und reflectiren grünes. Zersetzt man die Krystalle durch Kali oder Ammoniak, so gewinnt man die Base $\left.\begin{array}{l}C_6H_4N_2\\C_{10}H_9N\end{array}\right\}$ in rubinrothen Prismen, die in Alkohol und Aether leicht mit gelber Farbe sich lösen. Durch Säuren wird die Lösung prächtig violett, durch Platinchlorid entsteht ein purpurblauer und durch Silbernitrat ein gelber krystallinischer Niederschlag.

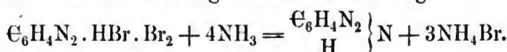
Die Verbindungen des *Diazobenzols mit Amidsäuren* verhalten sich nicht wie die Salze einer organischen Base, sondern mehr wie einfache Verbindungen, die entweder mit Metalloxyden zu Salzen oder mit Salzsäure und Platinchlorid zusammentreten.

Diazobenzol-Benzamidsäure, $\left.\begin{array}{l}C_6H_4N_2\\C_7H_7NO_2\end{array}\right\}$, entsteht durch Vermischen von 1 Aeq. Diazobenzol mit 2 Aeq. Benzamidsäure, Trocknen des gelben Niederschlags und Umkrystallisiren desselben aus Aether. Kleine undeutliche gelbe Tafeln, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, eben so in den Alkalien mit gelber Farbe. Trocken erhitzt schmilzt die Substanz und zersetzt sich schnell. — Gegen Basen verhält sie sich wie eine zweibasige Säure und bildet ziemlich beständige Salze. — Mit Platinchlorid giebt sie gelblich weisse Tafeln, $C_{13}H_{11}N_3O_2 . 2HCl . 2PtCl_2$.

Aehnliche Verbindungen giebt das Diazobenzol mit Amidodracyl- und Amidoanissäure.

Imidverbindungen des Diazobenzols. Diese entstehen durch Einwirkung von Ammoniak, Aethylamin und analogen Basen auf das oben erwähnte Superbromid. Sie sind alle flüssig, destillirbar und besitzen einen narcotischen Geruch wie Coniin und Nicotin; überdiess sind sie indifferente Körper.

Diazobenzolimid, $\left.\begin{array}{c}C_6H_4N_2\\H\end{array}\right\}N$, entsteht bei Behandlung des Superbromids mit wässerigem Ammoniak in folgender Weise:



$$C_6H_4N_2 . HBr . Br_2 + 4NH_3 = \left.\begin{array}{c}C_6H_4N_2\\H\end{array}\right\}N + 3NH_4Br.$$

Mit Wasser lässt es sich destilliren, wasserfrei ebenfalls

unter geringem Druck (im Vacuo), unter atmosphärischem Druck zersetzt es sich explosionsartig. Es bleibt in Frostmischung von Salpeter und Salmiak flüssig, hat stark narcotischen Geruch und verbindet sich weder mit Salzsäure noch mit Kali, durch starke Salpeter- oder Schwefelsäure wird es zersetzt.

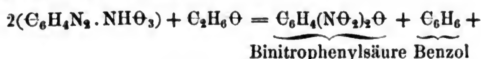
Aethyldiazobenzolimin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$. Ein gelbliches Oel, dem vorigen ähnlich in Geruch und Darstellungsweise, indem man Aethylamin auf das Superbromid wirken lässt.

Zersetzungsproducte der Diazobenzol-Verbindungen.

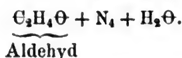
Unter den überaus zahlreichen Umwandlungsproducten des Diazobenzols sind die meisten zur Benzol- oder Phenyl-Gruppe gehörig, manche indess besitzen neue und charakteristische Gestaltung.

Das Verhalten gegen siedendes Wasser ist schon oben erwähnt, dabei entstehen Phenylsäure, Stickstoff und die freie Säure, z. B. beim Sulfat $C_6H_4N_2 . SH_2O_4 + H_2O = C_6H_6O + SH_2O_4 + N_2$, beim Hydrobromat $C_6H_4N_2 . HBr + H_2O = C_6H_6O + N_2 + HBr$.

Alkohol wirkt bei 50° C. auf salpetersaures Diazobenzol so ein, dass bei der Destillation Benzol übergeht und Binitrophenylsäure zurückbleibt.



$$2(C_6H_4N_2 . NHO_3) + C_2H_6O = \underbrace{C_6H_4(NO_2)_2O}_{\text{Binitrophenylsäure}} + \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} +$$



$$\underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} + N_4 + H_2O.$$

Kalte Salpetersäure jeder Concentration verändert das Nitrat des Diazobenzols nicht, kochende rauchende Säure wandelt es in Pikrinsäure um.

Erwärmt man die Lösung des Diazobenzolsulfats in concentrirter *Schwefelsäure* auf dem Wasserbad und verdünnt die nach reicher Stickstoffentwicklung braun gewordene Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man bei Absättigung mit Barytcarbonat ein Salz in Lösung, welches beim Verdampfen in schönen weissen langen Prismen sich aussondert. Diese be-

stehen bei 160° getrocknet aus $\Theta_6H_6Ba_2S_2\Theta_8$, lösen sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Die darin enthaltene Säure $\Theta_6H_8S_2\Theta_8$ nennt der Vf. *Disulfophenylensäure.* Sie ist äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich, deliquescent, und schiesst im Exsiccator zu warzigen Krystallkrusten an. — In der Mutterlauge von dem obigen Barytsalz findet sich noch ein anderes vor $\Theta_6H_4Ba_3S_2H\Theta_8$, welches auch durch Digestion der Säure mit Barytwasser gewonnen werden kann und dünne weisse Platten darstellt, die bald matt werden und zu weissem Pulver zerfallen. Vielleicht existiren auch Salze mit 1 At. und 4 At. Baryt, wie es bei den Verbindungen mit Blei der Fall ist.

Das *disulfophenylensaure Silber* ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich und bildet warzige Massen oder kleine Tafeln. Es ist wasserfrei und spricht mehr für die Bibasicität der Säure $\Theta_6H_4S_2H_2\Theta_7$.

Schwefelwasserstoff zersetzt das trockne Diazobenzol-Goldchlorid unter Explosion, insofern Dreifach-Schwefelgold, Salzsäure und Diazobenzol entstehen, in wässeriger Lösung bildet sich ein öliger Körper, der mit Wasserdämpfen destillirt, ekelhaft riecht und nicht Phenylmercaptan ist. Dabei entsteht ausserdem etwas Anilin, welches an Salzsäure gebunden bleibt.

Wasserstoff in statu nascendi zersetzt alkoholische Diazobenzolimidlösung in Anilin und Ammoniak: $\Theta_6H_5N_3 + 8H = \Theta_6H_7N + 2NH_3$.

Phenoldiazobenzol und *Phenolbidiazobenzol.* Durch Behandlung kalter wässeriger Lösung des Diazobenzolnitrats mit kohlensaurem Baryt geht salpetersaurer Baryt in Lösung und eine braunrothe Masse bleibt beim Barytcarbonat. Aus dieser lässt sich mit kaltem Alkohol zuerst das Phenyldiazobenzol ausziehen und nachher mit kochendem das Phenolbidiazobenzol.

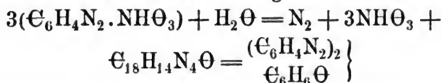
Das Phenoldiazobenzol, aus ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure abgeschieden, fällt in Krystallen aus, die aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt in bräunlichgelben, brüchigen Warzen anschiessen. Es ist unlöslich in kaltem, ein wenig löslich in heissem Wasser, aus welchem es in

schöngelben rhombischen Prismen krystallisirt, sehr leicht löslich in Aether. Die Krystalle schmelzen bei 148—150° C. und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Phenoldiazobenzol ist eine sehr schwache Säure und isomer mit dem Azoxybenzid; seine Entstehung erklärt sich aus der Gleichung:

$$2(C_6H_4N_2 . NHO_3) + H_2O = C_{12}H_{10}N_2O + 2NHO_3 + N_2,$$

und die Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ kann zerlegt werden in $C_6H_4N_2$ + C_6H_6O, daher der Name.

Das Phenolbidiazobenzol erhält man aus Aether oder aus Kalilösung durch Salzsäure und nachher aus Aether in braunrothen Nadeln oder Tafeln, die sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und nur ganz spärlich in heissem Wasser lösen. Schmelzpunkt 131° C. Löslich in Kalilauge mit rother Farbe, zeigt es die Eigenschaften einer schwachen Säure, in Ammoniak löst es sich schwer und in kohlensaurem Kali gar nicht. Verdünnte Säuren lösen es nicht, concentrirte mit blutrother Farbe. Seine Bildung veranschaulicht sich so:

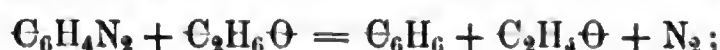


$$3(C_6H_4N_2 . NHO_3) + H_2O = N_2 + 3NHO_3 +$$
$$C_{18}H_{14}N_4O = \left.\begin{matrix}(C_6H_4N_2)_2 \\ C_6H_6O\end{matrix}\right\}$$

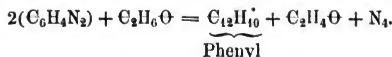
Verdünnte Kalilösung zersetzt das Diazobenzolnitrat verschieden, je nachdem wässerige oder alkoholische Lösung angewendet wird. Die wässerige Lösung giebt Anlass zur Bildung eines braunen in Wasser und Alkohol ganz unlöslichen harzartigen Körpers, der aus Aether abgeschieden die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_2O$ hat. Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn alkoholische Lösung von Kali das Nitrat zersetzt, aber ausserdem noch erhebliche Mengen von Benzol und Phenyl, dessen Identität mit Fittig's Kohlenwasserstoff festgestellt wurde. Es sind demnach für diese Zersetzungen drei Gleichungen erforderlich



$$4(C_6H_4N_2 . NHO_3) + H_2O = C_{24}H_{18}N_2O + 4NHO_3 + N_6;$$



$$C_6H_4N_2 + C_2H_6O = C_6H_6 + C_2H_4O + N_2;$$



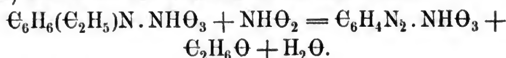
$$2(C_6H_4N_2) + C_2H_6O = \underbrace{C_{12}H_{10}}_{\text{Phenyl}} + C_2H_4O + N_4.$$

Wässeriges verdünntes Ammoniak wirkt auf das Diazobenzolnitrat ähnlich wie Kali, aber neben der braunen Sub-

stanz C_{24} .... entsteht auch Diazoamidbenzol, dessen Bildung sich so veranschaulicht $2(C_6H_4N_2 . NHO_3) + 3NH_3 = 2(NH_4NO_3) + N_2 + C_{12}H_{11}N_3$.

Das oben erwähnte Platinsalz, mit reichem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Natron gemischt, giebt bei trockner Destillation *Chlorbenzol*, C_6H_5Cl, das Superbromid bei ähnlicher Behandlung aber auch beim blossen Kochen mit Alkohol *Brombenzol*, C_6H_5Br.

Ein äthylirtes Product aus Diazobenzol zu gewinnen, gelang nicht. Denn bei Behandlung des salpetersauren Aethylanilins mit salpetriger Säure bildete sich nur Diazobenzolnitrat, also muss die Reaction so verlaufen sein:



$$C_6H_6(C_2H_5)N . NHO_3 + NHO_2 = C_6H_4N_2 . NHO_3 + C_2H_6O + H_2O.$$

Die substituirten Aniline, wie Nitranilin etc., verhalten sich gegen salpetrige Säure ebenso wie das Anilin für sich und liefern demnach substituirte Diazobenzole, welche sich sogar durch manche Eigenschaften, namentlich ihre grössere Beständigkeit vor dem reinen Diazobenzol auszeichnen. Ihre Darstellungsweise entspricht durchschnittlich derjenigen der entsprechenden Diazobenzolverbindung. Folgende beschreibt der Verf.

Diazobrombenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_6(H_3Br)N_2 . NHO_3$, bildet weisse rhombische Tafeln, die sich äusserst leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Erhitzt, gestossen oder gepresst explodiren sie, aber nicht so heftig wie das Nitrat des Diazobenzols. Man kann sie daher mit Kupferoxyd mengen und verbrennen.

Das *Sulfat*, $C_6(H_3Br)N_2 . SH_2O_4$, krystallisirt in schönen farblosen Prismen, in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem vorigen Salz gleich, durch siedendes Wasser zersetzt, in der Hitze explodirend.

Das *Hydrobromat*, $C_6(H_3Br)N_2 . HBr$, bildet perlglänzende, im trocknen Zustande sehr beständige Blätter, sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löslich. Er-

hitzt explodiren sie heftig. Man erhält sie entweder durch Zersetzung des Sulfats mit Brombaryum oder durch Vermischen ätherischer Lösungen von Brom und Diazoamidbrombenzol:



$$\underbrace{C_{12}H_9Br_2N_3}_{\text{Diazoamidbrombenzol}} + 4Br = C_6H_3BrN_2 . HBr + \underbrace{C_6H_4Br_3N}_{\text{Tribromanilin}} + HBr.$$

Das *Superbromid*, $C_6(H_3Br)N_2 . HBr . Br_2$, scheidet sich beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in gelben monoklinischen Prismen aus, unlöslich in Wasser, leicht in warmem, weniger in kaltem Alkohol und sehr schwer in Aether löslich. Kochende alkoholische Lösung zersetzt sich, trockne Krystalle explodiren schwach beim Erhitzen.

Das *Platinsalz*, $C_6(H_3Br)N_2 . HCl . PtCl_2$, welches bei Zusatz von Platinchlorid zum Nitrat oder Sulfat in mikroskopischen Krystallen niederfällt, ist bei 100° C. beständig und in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich.

Das *Goldsalz*, $C_6(H_3Br)N_2 . HCl . AuCl_3$, wie das vorige bereitet, fällt als gelbes Oel, welches bald erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, kann aber aus warmem Alkohol in goldgelben glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten werden.

Die *Kaliverbindung*, $C_6(H_3Br)N_2 . KHO$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether als weisse gallertartige Masse gefällt, aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in Tafeln, die bald roth werden.

Die *Silberverbindung*, $C_6(H_3Br)N_2 . AgHO$, ist ein weisser unlöslicher Niederschlag.

Diazobrombenzol, $C_6(H_3Br)N_2$, erhält man bei Behandlung der Kaliverbindung mit Essigsäure in gelben schlanken Nadeln, die zwar etwas beständiger als das Diazobenzol sind, aber doch beim geringsten Druck oder Reiben aufs gefährlichste explodiren. Nach einiger Zeit zersetzt es sich in eine rothbraune Masse, die selbst erhitzt nicht mehr explodirt. Aether löst es unter heftiger Gasentwicklung, die bis zur Explosion sich steigern kann. Frisch bereitet löst es sich in Kalilauge und Mineralsäuren.

Die Verbindungen mit Amidsäuren gleichen in allen Stücken denen des Diazobenzols und bieten demnach kein neues Interesse dar.

Diazoamidbrombenzol, $\left.\begin{matrix}Є_6(H_3Br)N_2\\ Є_6(H_6Br)N\end{matrix}\right\}$, scheidet sich aus wässeriger Lösung von Diazobrombenzolnitrat bei Zusatz weingeistiger Bromanilinlösung in gelben Nadeln oder Tafeln aus. Auch erhielt es der Vf. auf andere Art (dies. Journ. 98, 311).

Diazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}Є_6(H_3Br)N_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, aus dem Superbromid mit Ammoniak dargestellt, destillirt mit Wasser als Oel über, welches in niedriger Temperatur erstarrt. Die weissen oder schwach gelblichen Krystallblätter schmelzen bei 20° C., lösen sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Für sich erhitzt explodiren sie schwach, an der Luft scheinen sie sich zu verflüchtigen mit dem aromatischen Geruch des Diazobenzolimids, dem sie auch in sonstigem Verhalten gleichen.

Aethyldiazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}Є_6H_3BrN_2\\ Є_2H_5\end{matrix}\right\}N$, ist ein gelbliches Oel.

Phenyldiazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}Є_6H_3BrN_2\\ Є_6H_5\end{matrix}\right\}N$, bildet orangefarbige Krystalle.

Die Zersetzungsproducte aller dieser Verbindungen sind denen des Diazobenzols ganz analog. Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Nitrats oder Hydrobromats entweicht Stickstoff und es scheidet sich ölige Bromphenylsäure aus.

Alkoholische Lösung des Nitrats giebt beim Kochen Brombenzol im Destillat und eine gelbe Säure (wahrscheinlich Brombinitrophenylsäure) im Rückstand.

Ammoniak veranlasst die Bildung eines gelben Körpers und von Diazoamidbrombenzol.

Das Sulfat wird durch erhitzte Schwefelsäure in eine schwefelhaltige Säure (wahrscheinlich Disulfobromphenylensäure) verwandelt.

Diazobrombenzolimid geht durch Wasserstoff in statu nascendi in Ammoniak und Bromanilin über: $Є_6H_4BrN_3 + 8H = Є_6H_6BrN + 2NH_3$.

Das Platinsalz liefert beim Erhitzen mit kohlensaurem

Natron im Destillat Chlorobrombenzol, das schon im Retortenhals krystallisirt. Aus heisser weingeistiger Lösung scheidet es sich in weissen Nadeln oder Platten aus. Die Zersetzung geht so vor sich $€_6H_3BrN_2 . HCl . PtCl_2 = €_6H_4BrCl + Pt + Cl_2 + N_2$.

Erhitzt man die rubinrothen Krystalle des Platinbromiddoppelsalzes auf gleiche Art, so liefert es Bibrombenzol, $€_6H_3BrN_2 . HBr . PtBr_2 = €_6H_4Br_2 + N_2 + Br_2 + Pt$. Auch beim Erhitzen des Superbromids für sich oder mit Alkohol entsteht Bibrombenzol. Dasselbe krystallisirt aus Aether in rectangulären Prismen, schmilzt bei 89° C. und gleicht in Allem Couper's Präparat aus Benzol.

Diazobibrombenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $€_6(H_2Br_2)N_2 . NH\Theta_3$, bereitet man durch Einleiten eines raschen Stroms salpetriger Säure in wässerige salpetersaure Bromanilinlösung, die freie Salpetersäure enthält. Den Rückstand von der freiwilligen Verdunstung löst man in schwachem Weingeist und fällt mit Aether. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt bildet es weisse Prismen oder hexagonale Tafeln, die nicht so heftig explodiren wie die entsprechend früher erwähnten Verbindungen.

Das *Superbromid*, $€_6(H_2Br_2)N_2 . HBr_3$, fällt in langen Nadeln, die in kochendem Alkohol sich zersetzen und dabei eine durch Wasser fällbare Substanz mit allen Eigenschaften des Tribrombenzols geben.

Das *Platinsalz*, $€_6H_2Br_2N_2 . HCl . PtCl_2$, bildet kleine orangefarbige Tafeln, die schwer in Wasser sich lösen.

Diazobibrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}€_6H_2Br_2N_2\\H\end{matrix}\right\}N$, scheidet sich aus heissem Alkohol in weissen, bei 62° schmelzenden und in höherer Temperatur detonirenden Nadeln aus. Sie lösen sich sehr wenig in Wasser, besser in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Diazochlorbenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $€_6(H_3Cl)N_2 . NH\Theta_3$, krystallisirt in weissen Tafeln, die mit kochendem Wasser ölige Chlorphenylsäure geben.

Das *Superbromid*, $\text{Є}_6(H_3Cl)N_2 . HBr_3$, bildet gelbe Prismen, die sich mit siedendem Alkohol in Bromochlorbenzol, Є_6H_4ClBr, zersetzen.

Das *Platinsalz*, $\text{Є}_6(H_3Cl)N_2 . HCl . PtCl_2$, bildet gelbe Naden, die mit Soda geglüht, Bichlorbenzol abgeben.

Das *Imid*, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6(H_3Cl)N_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, bildet leicht schmelzbare Krystalle.

Das *Diazochlorbenzol*, $\text{Є}_6(H_3Cl)N_2$, erhält man als höchst explosives citronengelbes Präcipitat.

Diazobichlorbenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat* stellt weisse Tafeln dar, das *Superbromid*, $\text{Є}_6(H_2Cl_2)N_2 . HBr_3$, gelbe Prismen, das *Platinsalz* schöne gelbe glänzende Tafeln.

Diazojodbenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $\text{Є}_6(H_3J)N_2 . NH\Theta_3$, krystallisirt in weissen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen, das *Sulfat*, $\text{Є}_6(H_3J)N_2 . SH_2\Theta_4$, in kleinen Tafeln, ebenfalls leicht löslich, das *Superbromid*, $\text{Є}_6(H_3J)N_2 . HBr_3$, in citronengelben dünnen Tafeln, die in Alkohol gekocht, Bromjodbenzol, Є_6H_4BrJ, in grossen weissen Platten liefern.

Das *Platinchloridsalz* bildet hellgelbe Büschel von Nadeln, das *Jmid*, gelblichweisse, leicht schmelzbare Krystalle, die mit Wasser als Oel destilliren.

Das *Diazojodbenzol*, $\text{Є}_6H_3JN_2$, ist ein gelbes explosives Pulver.

Diazonitrobenzol-Verbindungen.

Auch hier zeigen sich die Verschiedenheiten der beiden isomeren Nitraniline. Zu den Verbindungen des αNitranilins diente das nach Arppe's Verfahren bereitete, zu denen das βNitranilins das nach Hofmann und Muspratt bereitete.

α Diazonitrobenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $\text{Є}_6H_3(N\Theta_2)N_2 . NH\Theta_3$, scheidet sich in langen Nadeln aus, ist sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether löslich und explodirt erhitzt sehr heftig.

Das *Superbromid*, $C_6H_3(N\Theta_2)N_2 . HBr_3$, bildet schlanke orangefarbige Prismen, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol.

Das *Platinchloridsalz* $C_6H_3(N\Theta_2)N_2 . HCl . PtCl_2$, krystallisirt in langen gelben Nadeln, die sich in heissem Wasser schwer lösen.

Das *Imid*, $C_6H_3(N\Theta_2)\left.\begin{matrix}N_2\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet glänzende gelbe abgerundete Platten, die sich leicht in heissem Alkohol und in Aether lösen, in kochendem Wasser zu Oel schmelzen und bei 71° schmelzen. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt explodiren sie.

β Diazonitrobenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat* unterscheidet sich vom α Nitrat durch die Form seiner kurzen, fast cubischen Krystalle, weniger durch verschiedene Löslichkeit.

Das *Superbromid* bildet kleine orangefarbige Tafeln oder Prismen, die in warmem Alkohol weniger beständig sind als die α Verbindung. Sie lösen sich nicht in Aether und können daher durch diesen von Tribromnitranilin befreit werden, wenn man sie durch Einwirkung von Brom auf β Diazoamidotrinitrobenzol bereitet hat.

Das Platinchloridsalz gleicht der α Verbindung in der Form.

Das *Imid* krystallisirt in orangefarbigen Nadeln von 52° Schmelzpunkt, die sich ebenfalls wie die α Verbindung etwas in heissem Wasser lösen und gleichfalls in weisslichen Nadeln daraus anschiessen. Aber der Schmelzpunkt ist niedriger wie der der α Verbindung.

Die grösste Abweichung in ihren Eigenschaften bieten die Zersetzungsproducte des α und β Superbromids in Alkohol dar. In beiden Fällen erhält man beim Kochen ein Bromnitrobenzol $C_6H_4(N\Theta_2)Br$. Das aus dem α Superbromid ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in langen weissen Nadeln und schmilzt bei 126° C. Das aus dem β Superbromid krystallisirt aus Alkohol und Aether in gut ausgebildeten schwach gelben rhombischen Prismen, auch in Tafeln von 56° Schmelzpunkt. Mit dem

ersten, α Bromnitrobenzol stimmt das aus Benzol bereitete völlig überein, nur hat Couper irriger Weise den Schmelzpunkt zu niedrig angegeben. Eben so gross ist die Verschiedenheit der beiden Bromaniline, welche man aus diesen α und β Bromnitrobenzolen durch Schwefelammonium darstellt. Das aus α Bromnitrobenzol bereitete α Bromanilin ist das gewöhnliche in Octaëder krystallisirende von 57° Schmelzpunkt. Das aus β Bromnitrobenzol bereitete β Bromanilin bildet ein auch im Winter nicht erstarrendes Oel. Weitere Differenzen zeigen auch die Verbindungen dieser Bromaniline, unter andern das Platinsalz des β Bromnitrobenzols, $C_6H_6BrN . HCl . PtCl_2$, welches in gelben Prismen anschiesst, die weit leichter in Wasser sich lösen als die glänzenden Tafeln des α Platinsalzes.

Wird das α Platinsalz mit trockner Soda erhitzt, so destillirt α *Nitrochlorbenzol* in langen weissen Nadeln von 83° Schmelzpunkt. Geschieht dasselbe mit dem β Platinsalz, so erhält man β Nitrochlorbenzol in dicken Säulen von 46° Schmelzpunkt. Ersteres geht durch Schwefelammon in α Chloranilin über, letzteres in β Chloranilin, eine neue Base, die bei gewöhnlicher Temperatur ölförmig ist, und ein Platinsalz liefert, dessen gelbe Krystalle sich merklich von den dünnen Tafeln des α Bromanilin-Platinchlorids unterscheiden.

Den bisher abgehandelten Verbindungen entsprechende hat der Vf. auch aus Homologen des Anilins und ähnlich constituirten Basen dargestellt.

Diazotoluol-Verbindungen.

Diese sind etwas beständiger und leichter krystallisirbar als die Anilinverbindungen.

Das *Nitrat*, $C_7H_6N_2 . NHO_3$. Lange weisse Nadeln, die sich mit kochendem Wasser so zersetzen:



$$C_7H_6N_2 . NHO_3 + H_2O = \underbrace{C_7H_8O}_{\text{Kressylalkohol}} + NHO_3 + N_2.$$

Das *Sulfat*, $C_7H_6N_2 . SH_2O_4$. Glänzende Tafeln oder Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure in *Bisulfotoluylensäure* übergehen, deren Barytsalz, $C_7H_6S_2Ba_2O_7$, lange weisse Nadeln bildet.

Das *Superbromid*, $\text{Є}_7H_6N_2 . HBr_3$. Gelbes Oel, welches krystallinisch erstarrt.

Das *Platinchloridsalz*, $\text{Є}_7H_6N_2 . HCl . PtCl_2$, schöne gelbe Prismen, die mit Soda geglüht *Chlortoluol*, Є_7H_7Cl, liefern. Ob dieses Oel mit Canizzaro's Chlorbenzyl identisch sei, ist erst festzustellen.

Diazotoluolamidbenzol, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_6N_2\\ \text{Є}_6H_7N\end{matrix}\right\}$ erhalten durch Zusatz von Anilin zu dem Nitrat, krystallisirt in schönen langen gelben Nadeln.

Diazonitranisol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $\text{Є}_7H_5(N\text{Ɵ}_2)N_2\text{Ɵ} . NH\text{Ɵ}_3$, mittelst Aether aus alkoholischer Lösung abgeschieden, bildet weisse Tafeln, die sich mit heissem Wasser allmählich zersetzen.

Das *Superbromid*, $\text{Є}_7H_5(N\text{Ɵ}_2)N_2\text{Ɵ} . HBr_3$. Kleine gelbe Tafeln, die mit Alkohol gekocht zerfallen, indem hellgelbe, sublimirbare Nadeln von *Bromnitroanisol*, $\text{Є}_7H_6(N\text{Ɵ}_2)Br$ entstehen.

Das *Imid*, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5(N\text{Ɵ}_2)N_2\text{Ɵ}\\ H\end{matrix}\right\}N$ hellgelbe Nadeln vom Geruch nach Bittermandelöl.

Das *Platinchloridsalz*, $\text{Є}_7H_5(N\text{Ɵ}_2)N_2\text{Ɵ} . HCl . PtCl_2$, orangerothe, gut ausgebildete Prismen, die mit Soda geglüht *Chlornitranisol*, $\text{Є}_7H_6(N\text{Ɵ}_2)Cl\text{Ɵ}$ liefern.

Diazonaphtol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $\text{Є}_{10}H_6N_2 . NH\text{Ɵ}_3$, ist schwer zu erhalten. Aus freiwillig verdunstenden wässerigen Lösungen scheidet es sich in langen weissen Nadeln ab, die äusserst löslich in Wasser und Alkohol und höchst explosiv sind.

Das *Superbromid*, $\text{Є}_{10}H_6N_2 . HBr_3$, orangefarbige Krystalle.

Das *Platinchloridsalz*, $\text{Є}_{10}H_6N_2 . HCl . PtCl$, abgestumpfte gelbe Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether nahezu unlöslich sind.

Das *Imid*, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6N_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, destillirt als gelbliches Oel vom Geruch des Naphtalins.

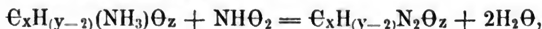
Die Zersetzungen der Diazonaphtol-Verbindungen sind denen der bisher erwähnten Diazokörper ganz analog. So erhält man aus dem Superbromid mittelst Alkohol das Bromnaphtalin, aus dem Platinsalz das Chlornaphtalin. Am interessantesten ist die Zerlegung des Nitrats durch Wasser, denn sie giebt den lange gesuchten *Naphtylalkohol,*



$$\mathrm{C}_{10}H_6N_2 . NH\Theta_3 + H_2\Theta = \mathrm{C}_{10}H_8\Theta + N_2 + NH\Theta_3.$$

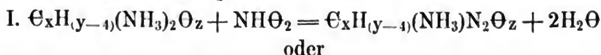
Beim Kochen mit Wasser scheidet sich eine klebrige violette braune Masse aus und im Filtrat davon kleine weisse Tafeln, welche der gesuchte Alkohol sind. Aber auch die braune Masse enthält noch viel davon. Nach Auflösen in kalter Kalilauge, wobei die braune Masse zurückbleibt, Ausfällen durch Essigsäure und Destillation erhält man den Naphtylalkohol schliesslich rein; er verdichtet sich im Retortenhals in ganz weissen Tafeln, die bei 91° C. schmelzen, nur sehr spärlich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol sich lösen, und entzündet, mit russiger Flamme verbrennen. Sein Geschmack ist brennend, sein Geruch dem Kreosot und Naphtalin ähnlich. In chemischer Beziehung gleicht er dem Phenylalkohol, sofern er als schwache Säure auftritt. Seine Verbindungen mit starken Basen sind sehr unbeständig. Mit Bleiessig giebt er einen weissen, mit ammoniakalischer Silberlösung einen metallischen Niederschlag. Durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wird er in eine gelbe krystallisirte Säure, durch Brom in Bromnaphtylsäure verwandelt.

Schliesslich hat der Vf. die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diamid-Verbindungen untersucht. Wenn man die Entstehung der Diazokörper aus den Monamid-Verbindungen sich so veranschaulicht:



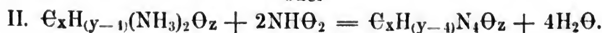
$$\mathrm{C}_xH_{(y-2)}(NH_3)\Theta_z + NH\Theta_2 = \mathrm{C}_xH_{(y-2)}N_2\Theta_z + 2H_2\Theta,$$

so darf man aus den Diamid-Körpern je nach der Ersetzung von 3 oder 6 At. Wasserstoff durch 1 oder 2 At. Stickstoff zweierlei Zersetzungsproducte erwarten



$$\text{I. } \mathrm{C}_xH_{(y-4)}(NH_3)_2\Theta_z + NH\Theta_2 = \mathrm{C}_xH_{(y-4)}(NH_3)N_2\Theta_z + 2H_2\Theta$$

oder



$$\text{II. } \mathrm{C}_xH_{(y-4)}(NH_3)_2\Theta_z + 2NH\Theta_2 = \mathrm{C}_xH_{(y-4)}N_4\Theta_z + 4H_2\Theta.$$

Die Erfahrung hat bis jetzt gelehrt, dass die nach I zu bildende Triazoverbindung nicht entsteht, sondern nur die Tetrazoverbindung nach II.

Als Gegenstand für die Untersuchung in dieser Richtung wählte der Vf. das Benzidin, welches nach Fittig als das Diamid des Phenyls $\mathrm{C_{12}H_8(NH_2)_2}$ oder als $\mathrm{C_{12}H_6(NH_3)_2}$ anzusehen ist. Der Vf. nennt, um Missverständnisse zu verhüten, Fittig's Phenyl $\mathrm{C_6H_5}$, da ihm das doppelte Aequivalent $\mathrm{C_{12}H_{10}}$ zukommt, *Diphenyl* und das Benzidin demnach *Diamiddiphenyl.*

Tetrazodiphenyl-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $\mathrm{C_{12}H_6N_4 2(NHO_3}$, gewinnt man reichlich, wenn concentrirte wässerige Lösung von Diamidbenzidolnitrat mit salpetriger Säure behandelt wird. Die von etwas brauner Materie abfiltrirte Lösung giebt nach Zusatz von starkem Alkohol und Aether weisse Krystalle, welche man durch Wiederlösen in wenig Wasser, Zusatz von Alkohol und Aether reinigt. Weisse oder schwach gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodiren und leicht in Wasser, schwerer in Alkohol sich lösen.

Das *Sulfat*, $\mathrm{C_{12}H_6N_4 2(SH_2O_4)}$. Weisse Nadeln, die aus dem vorigen Salz bei Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol sich ausscheiden. Sie explodiren erhitzt und lösen sich sehr leicht in Wasser.

Platinchloridsalz, $\mathrm{C_{12}H_6N_4 . (HCl)_2 2PtCl_2}$. Kleine hellgelbe sechsseitige Tafeln, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, an dem Licht sich bräunend.

Das *Superbromid*, $\mathrm{C_{12}H_6N_4 2HBr . Br_4}$. Runde röthliche Krystalle, die sich leicht zersetzen.

Tetrazodiphenylamidbenzol, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{12}H_6N_4}\\ \mathrm{C_6\ H_7N}\\ \mathrm{C_6\ H_7N}\end{matrix}\right\}$. Gelbe krystallinische Masse, die sich bei Zusatz von Anilin zu dem Nitrat des Tetrazodiphenyls ausscheidet. Unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether. Erhitzt explodiren sie.

Das *Amid*, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{12}H_6N_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$, aus starkem kochenden Alkohol umkrystallisirt, bildet sehr glänzende kleine weisse oder gelbe

Tafeln, nicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist und mässig in Aether löslich. Schmelzpunkt 127° C., in höherer Temperatur schwach explodirend. Beständig gegen Kalilauge und Salzsäure werden sie durch Salpetersäure und starke Schwefelsäure zersetzt.

Mit Metalloxyden konnte der Vf. das Tetrazodiphenyl nicht verbinden.

Die Zersetzungsproducte der oben genannten Verbindungen waren ganz analog denen der Diazoverbindungen.

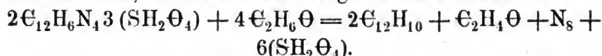
Das *Nitrat* lieferte mit *Wasser* einen braunen amorphen Körper und eine weisse krystallinische Verbindung, welche der Vf. *Diphenylalkohol* nennt, entsprechend der Gleichung



$$C_{12}H_6N_4 2(NH\Theta_3) + 2H_2\Theta = C_{12}H_{10}\Theta_2 + 2 . NH\Theta_3 + 4N.$$

Der Diphenylalkohol bildet weisse Tafeln oder Nadeln, die kaum in Wasser, besser in Alkohol und Aether sich lösen, schmelzbar sind und bei einiger Vorsicht auch sublimirbar. Chemisch verhält er sich wie Phenylalkohol: löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar, durch Bleiessig weiss niedergeschlagen, mit starker Salpetersäure eine gelbe Nitrosäure gebend, deren Ammoniaksalz in schönen langen Nadeln krystallisirt.

Das *Sulfat* liefert beim Erhitzen mit *Alkohol* das in Aether und heissem Weingeist leicht lösliche, bei 70° schmelzende Diphenyl, welches destillirbar ist und wie Benzol und Cumamol riecht, identisch mit Fittig's Kohlenwasserstoff.

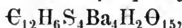


$$2C_{12}H_6N_4 3(SH_2\Theta_4) + 4C_2H_6\Theta = 2C_{12}H_{10} + C_2H_4\Theta + N_8 + 6(SH_2\Theta_4).$$

Aehnlich wird das Nitrat durch Alkohol zersetzt, nur entsteht dabei gleichzeitig eine gelbe Nitrosäure, die wahrscheinlich in derselben Beziehung zum Diphenylenalkohol steht, wie das Nitrophenyl zum Phenylalkohol.

Schwefelsäure verwandelt das *Sulfat* in eine braune Masse, zwei neue Sulfosäuren, welche man durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Barytsalze von einander trennt. Der Vf. nennt die eine Tri-, die andere Tetrasulfodiphenylensäure.

Das *Barytsalz der Tetrasulfodiphenylensäure,*



$$C_{12}H_6S_4Ba_4H_2\Theta_{15},$$

ist schwer löslich in kochendem Wasser und scheidet sich bei

Wechselzersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum in weissen Nadeln ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthalten diese $4H_2\Theta$.

Das *Ammoniumsalz* ist leicht löslich in Wasser und kann am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol in ganz weissen Prismen gewonnen werden.

Wird es durch Barytwasser zersetzt, so schlägt sich ein weisses amorphes Pulver nieder, $\mathrm{C}_{12}H_6S_4Ba_6\Theta_{15}$, welches später krystallinisch wird.

Das *Silbersalz*, $\mathrm{C}_{12}H_6S_4H_3Ag_3\Theta_{15}$, ist leicht löslich in Wasser und giebt im Vacuo warzige Krystalle, die bei 100° C. $3H_2\Theta$ verlieren.

Das *Bleisalz*, $\mathrm{C}_{12}H_6S_4Pb_8\Theta_{16}$, fällt in weissen Nadeln zu Boden, wenn kochende Lösung von dem Ammoniaksalz mit Bleizucker vermischt wird. Wendet man statt des neutralen basisch essigsaures Blei an, so besteht der weisse amorphe Niederschlag aus $\mathrm{C}_{12}H_6S_4Pb_8\Theta_{16} + Pb_4\Theta_2$.

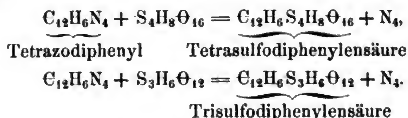
Die freie Säure kann leicht aus dem Baryt-, Blei- oder Silbersalz isolirt werden. Der im Wasserbad erhaltene Syrup giebt im Exsiccator weisse Nadeln oder Platten, die sehr leicht in Alkohol und Wasser löslich sind. Der Vf. hat sie nicht analysirt, erwartet aber, dass sie in zwei Modificationen als 6- und 8basische, entsprechend den obigen Salzen, existiren werde.

Das *Barytsalz* der *Trisulfodiphenylensäure* ist sehr leicht löslich in Wasser und erstarrt gewöhnlich zu einer Gallert. Man kann es aber krystallinisch erhalten, wenn man aus ihm zuerst das Ammoniaksalz bereitet und dessen concentrirte Lösung mit Chlorbaryum vermischt. Beim Erkalten scheidet es sich in warzigen Krystallen aus, die man umkrystallisirt.

Das *Bleisalz*, $\mathrm{C}_{12}H_6S_3Pb_6\Theta_{12}$, fällt als amorpher weisser Niederschlag zu Boden, wenn das Barytsalz und Bleizucker mit einander gemischt werden. Fällt man aber das Barytsalz mit Bleiessig, so hat das niedergefallene Salz die Zusammensetzung, $\mathrm{C}_{12}H_6S_3Pb_6\Theta_{12} . Pb_4\Theta_2$.

Die *Trisulfodiphenylensäure* gleicht der Tetrasulfodiphenylensäure in allen Beziehungen und mag ebenfalls in zwei Arten existiren $\mathrm{C}_{12}H_6S_3H_4\Theta_{11}$ und $\mathrm{C}_{12}H_6S_3H_6\Theta_{12}$. Die Ent-

stehung beider Sulfosäuren veranschaulichen folgende Gleichungen



$$C_{12}H_6N_4 + S_4H_8O_{16} = C_{12}H_6S_4H_8O_{16} + N_4,$$

Tetrazodiphenyl — Tetrasulfodiphenylensäure

$$C_{12}H_6N_4 + S_3H_6O_{12} = C_{12}H_6S_3H_6O_{12} + N_4.$$

Trisulfodiphenylensäure

Beim Glühen des Platinchloridsalzes mit Soda entweicht ein Oel, welches im Hals der Retorte erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt hat dieser neue Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_8Cl_2$. Der Vf. nennt ihn *Dichlordiphenyl* und veranschaulicht seine Entstehung so: $C_{12}H_6N_4 2HCl 2PtCl_2 = Cl_4 + Pt_2 + N_4 + C_{12}H_8Cl_2$. Diese Substanz löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether, gar nicht in Wasser und schmilzt bei 148°, ist unzersetzt flüchtig und krystallisirt in gut ausgebildeten weissen Prismen.

Durch Erhitzen des Superbromids mit Soda erhält man das *Dibromphenyl*, $C_{12}H_8Br_2$, welches ebenfalls gut krystallisirt, noch schwieriger in Alkohol und Aether sich löst und bei 164° C. schmilzt.

XII.

Beziehungen zwischen den stufenweisen Oxydationsproducten und der Constitution der oxydirten Körper.

Behufs des Einblicks in die Molekularconstitution isomerer Verbindungen haben Chapmann und Thorp (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 377; 5, 30) eine Untersuchungsmethode gewählt, welche in der stufenweisen Oxydation besteht, wie sie sich ausdrücken. Das soll heissen, die auf gewisse Weise innerhalb gewisser Grenzen ausgeführte Oxydation führt zur Zerspaltung des Körpers in einfachere Gruppen, welche die in der Muttersubstanz enthaltenen Radicale aufgenommen haben und nur mit grosser Schwierigkeit weiter oxydirbar sind. Aus diesen Oxydationsproducten, welche sie die nähern nennen, ergiebt sich alsdann der Schluss auf die Molekularzusammensetzung des ursprünglichen Körpers.

Um den Werth dieser Methode zu prüfen, haben die Vff. zuerst Verbindungen von wohlbekannter Constitution zur Untersuchung gewählt und zwar aus der Vinyl-Reihe, und wandten als Oxydationsmittel Lösungen von Schwefelsäure und Kalibichromat an, die 3, 5 oder 8 p.C. $\dot{K}\ddot{C}r_2$ und so viel Schwefelsäure enthielten, als zur Bildung von $\dot{K}\dot{H}S_2O_6$ und $\ddot{E}r\ddot{S}_3$ erforderlich war. Die Behandlung geschah in zugeschmolzenen Röhren bei 100° und nach vollendeter Einwirkung wurde bisweilen die etwa entstandene Kohlensäure aufgefangen, in der Regel nur der Röhreninhalt abdestillirt, das Destillat, mit titrirter Kalilösung neutralisirt und zu $^1/_3$ successiv mit Schwefelsäure destillirt. Die einzelnen Fractionen wurden in Barytsalze verwandelt und der erste und dritte Antheil des Salzes analysirt, wenn nöthig auch der zweite.

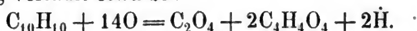
Die Vorprüfung lehrte, dass Essigsäure durch jene drei Oxydationsmischungen bei 130° nicht verändert wurde, Propionsäure vertrug die 5procentige Mischung bei 100°, aber nicht die 8procentige bei 130°, ähnlich verhielt sich die Valeriansäure, die aber auch schon bei 100° durch die 8procentige Mischung zerstört wurde. Die Capronsäure, sowohl aus Cyanamyl wie aus ricinolsaurem Kali dargestellt, war gegen die 5procentige Mischung bei 100° beständig.

Verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali wirkt selbst kochend nicht auf Essig- und Propionsäure ein, concentrirte dagegen zersetzt beide rasch. Die Vff. haben nicht näher sich damit befasst, weil sie nur die Mischung mit Kalibichromat anzuwenden beabsichtigten.

Der Aethylalkohol und seine Aetherarten mit salpetriger Säure, Essigsäure und Salpetersäure, ebenso das Jodäthyl und das Aethylamin lieferten als Oxydationsproduct Essigsäure, das essigsaure Methyloxyd gab Essigsäure und ein wenig Ameisensäure, sonst Kohlensäure, das salpetrigsaure Methyloxyd Kohlensäure, der Amylalkohol, salpetrigsaurer, valeriansaurer und jodwasserstoffsaurer Amyläther und Amylamin lieferten Valeriansäure, der essigsaure Amyläther und das Aethylamylamin Essig- und Valeriansäure, Propylamin gab Propionsäure, Isopropyljodür Essigsäure.

Das Aethylen bedurfte zur Oxydation concentrirter und heisser Lösung und zerfiel dabei in Kohlensäure und Wasser.

Das Amylen gab viel Kohlensäure und Essigsäure, seine Zersetzung verläuft etwa so:



$$C_{10}H_{10} + 14O = C_2O_4 + 2C_4H_4O_4 + 2\dot{H}.$$

β Hexylen, auf verschiedene Weise oxydirt, liefert immer Propion- und Essigsäure. Da der daraus bereitete Hexylenalkohol andere Producte liefert, so muss man bei Zersetzung des Jodhexylens mit Silberoxyd einen verschiedenen Alkohol erhalten.

Die Resultate, welche Truchot bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ durch übermangansaures Kali erzielte, weichen von den obigen der Vff. sehr ab, insofern er mehre aus der Reihe der fetten Säuren erhielt, beim Amylen z. B. Butter-, Propion-, Essig- und Ameisensäure. Aber die Vff. haben ausgemittelt, dass dieses nur dann statt findet, wenn die Oxydation in alkalischer Lösung und daher unvollständig bewerkstelligt wird.

Bei der gelegentlichen Fractionirung eines käuflichen Fuselöls, zu dessen Bereitung ein aus Reis nebst anderen Körnern erzeugter Alkohol gedient hatte, stiessen die Vff. auf einen Amylalkohol oder vielmehr auf ein Gemisch aus wirklichem Amylalkohol und einem demselben isomeren, von 128° Siedepunkt, welches bei der Oxydation Buttersäure und Valeriansäure gab, daneben eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Aber sie waren nicht im Stande eine Trennung beider Alkohole zu bewirken.

Glycerin und Mannit, die sich in so manchen Beziehungen ähneln, liefern bekanntlich durch Jodwasserstoffsäure Jodide, die durch Kalihydrat in Kohlenwasserstoffe zerfallen und diese geben bei der Oxydation Propionsäure und Essigsäure (β Hexylen s. oben) oder Essigsäure und Ameisensäure (Truchot's Kohlenwasserstoff aus Glycerin). Bei dem Schmelzen mit Kalihydrat gab Mannit Propion-, Essig- und Kohlensäure, als er aber mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung oxydirt wurde, lieferte er nur Ameisensäure und zwar der Menge nach so viel, als die Gleichung $C_{12}H_{14}O_{12} + 14O = 6C_2H_2O_4 + 2\dot{H}$ erfordert. Aehnliches geschah, nur unter

heftiger Kohlensäureentwicklung mit dem Glycerin in chromsaurer Mischung. Es scheint demnach, als ob Mannit und Glycerin jede C_2 ihrer Formel in directer Verbindung mit Hydroxyl und Wasserstoff enthalten.

XIII.

Ueber einige Gerbsäuren.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867).

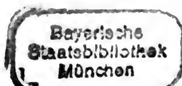
Die Pflanzenphysiologen haben wiederholt die Ansicht ausgesprochen, dass die Harze in den Pflanzen aus einer Umsetzung der Cellulose hervorgehen. Das Zwischenglied dieser Umsetzung soll Gerbstoff, das Endglied derselben das Harz sein, welches dann als ein Auswurfstoff zu betrachten ist, dem im Leben des Organismus keine weitere Rolle mehr zukommt.

Karsten, Wigand und Hartig haben durch ihre mikroskopischen Beobachtungen diese Umwandlung zu verfolgen gesucht. Wiesner besonders, der sie in der letzten Zeit wieder aufgenommen, weiter ausgedehnt und bestätigt hat *), ist sogar geneigt, diese Art der Harzbildung als die bei weitem häufigste anzusprechen, so lange diejenige durch Oxydation sogenannter „ätherischer Oele“ nicht experimentell bewiesen ist.

In einer früheren Untersuchung über die Harze **) ist nun durch eine Synthese gezeigt, dass die Entstehung von Harzen aus „ätherischen Oelen“ — vorausgesetzt, dass man unter diesem vagen Ausdruck nicht blos Kohlenwasserstoffe oder sogenannte Terpene begreift — allerdings möglich ist, und wahrscheinlich viele Harze aus diesen entstehen; allein die Ansicht der Botaniker bleibt darum doch aller Beachtung

*) Sitzungsber. der Wien. Akad. 51, 16.

**) Dies. Journ. 99, 211.



werth, und fordert nur um so mehr auf, chemischerseits auch dafür Beweise beizubringen.

Bevor man sich aber darauf einlässt, eine Bildung der Harze aus Gerbstoffen zu versuchen, wird es nöthig sein, sich über die Natur dieser Gerbstoffe selbst näher zu unterrichten, denn bekanntlich ist vorläufig ein „Gerbstoff" chemisch genommen etwas eben so Unbestimmtes wie ein Harz oder ein ätherisches Oel; von den meisten derselben kennt man wenig mehr als ihre empirischen Formeln und einige Zersetzungsproducte, deren Charakter noch zu ermitteln ist.

In diesem Sinne habe ich auch eine Untersuchung der Gerbsäuren begonnen, und aus mehreren Gründen zuerst die

Kaffeegerbsäure

gewählt. Ich versuchte zunächst, ob durch das Verfahren, welches mich bei den Harzen zu einigen Aufschlüssen über ihre näheren Bestandtheile geführt hat — durch die Behandlung mit ätzenden Alkalien — nicht auch hier zu charakteristischen Zersetzungsproducten zu gelangen wäre.

Man erinnert sich, dass es besonders die Protocatechusäure ist, der man unter diesen Umständen so häufig begegnet. Ein Grund, bei der Kaffeegerbsäure ihre Entstehung zu vermuthen, lag schon in der empirischen Formel derselben ($C_{14}H_8O_7$), in ihrer grünen Eisenreaction, in der Beobachtung endlich, dass sie bei der trockenen Destillation Oxyphensäure und Carbolsäure liefert (Rochleder).

Es ist nun in der That nichts leichter, als aus Kaffeegerbsäure *Protocatechusäure* in grösster Menge zu gewinnen. Man braucht sie mit Kalihydrat (1 : 3) blos bis zur Wasserstoffentwicklung zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure abzusättigen, und mit Aether auszuschütteln.

Das Rohproduct in der, früher oft beschriebenen Weise gereinigt, lieferte fast farblose Krystalle von allen dieser Säure zukommenden Eigenschaften.

Ihre Zusammensetzung war:

	$C_7H_6O_4$	Gef.
C	= 54,5	54,3
H	= 3,9	4,0

	Ber.	Gef.
$C_7H_6O_4$ =	—	—
H_2O =	10,5	10,5

Die Kaffeegerbsäure war so dargestellt, dass der erste, in einem Kaffeedecoct durch Bleizucker entstehende, etwas missfarbige Niederschlag abfiltrirt und entfernt, das Filtrat dann völlig mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag lange mit Wasser ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zur Extractconsistenz eingedampft wurde.

Die, durch Behandlung der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhaltene Protocatechusäure ist übrigens das Endproduct einer Zersetzung, welche, angemessen geleitet, zu zwei Zwischengliedern führt, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Kaffeesäure. Erhält man eine Lösung von einem Theil Kaffeegerbsäure in etwa fünf Theilen Kalilauge von 1,25 spec. Gew. $^3/_4$ Stunden lang in einem Kolben, der mit einem umgekehrt gestellten Kühler verbunden ist, im Sieden, leert dann die Flüssigkeit schnell in eine Schale und übersättigt sie sogleich mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich während des Auskühlens und Umrührens ziemlich schnell eine reichliche Krystallisation einer Substanz aus, aus schmutzig gelben Blättchen und Prismen bestehend, die die Flüssigkeit breiig erfüllen.

Man trennt die Krystalle durch ein Leinwandfilter, und gewinnt den Rest der, noch in der Flüssigkeit gelösten Substanz durch Ausschütteln mit Aether.

Zur Reinigung wird die rohe Krystallmasse mit kaltem Wasser abgespült, ausgepresst, in siedendem Wasser gelöst, Thierkohle zugesetzt, damit etwa 10 Minuten lang gekocht, dann durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt, und die Kohle mit heissem Wasser nachgewaschen.

Die Flüssigkeit läuft schwach gelb gefärbt ab, und aus ihr scheiden sich bald wieder strohgelbe, glänzende, prismen- und blättchenförmige Krystalle aus, die, wenn sie sich nicht mehr vermehren, auf ein Filter geworfen und mit etwas kaltem Wasser abgewaschen werden.

Wiederholt man das Umkrystallisiren noch einmal, so kann man sie als rein betrachten.

Diese Substanz ist eine Säure, die ich *Kaffeesäure* nenne *). Eine gelbliche Farbe ist ihr eigenthümlich. Ihre Formen sind die des monoklinoëdrischen Systems. Aus Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, krystallisirt sie in warzigen festen Drusen und Krusten.

Sie ist stark sauer, und zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit. Ihre wässerige, noch sehr verdünnte Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

Sie reducirt Trommer'sche Kupferlösung nicht, wohl aber die des salpetersauren Silbers beim Erwärmen.

Fixe ätzende Alkalien geben gelbe, an der Luft sich bräunende Lösungen; die ammoniakalische Lösung dagegen ist kaum gefärbt, und dunkelt an der Luft nicht nach. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rothbraun werdender Farbe.

Salpetersäure oxydirt sie rasch bis zu Oxalsäure.

Bromwasser bewirkt in der Lösung der Kaffeesäure zuerst eine dunkelbraune Färbung, weiterhin einen braunen flockigen Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen citrongelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen fahlgelben, grünlich werdenden Niederschlag. Ohne Wirkung ist Quecksilberchlorid und Kupfervitriollösung.

Die Analysen gaben:

0,3105 Grm. lufttr. Substanz verloren bei 100° 0,0149 Grm. Wasser.

0,2948 Grm. getr. Subst. gaben 0,6471 Grm. Kohlens. und 0,1229 Grm. Wasser.

0,2608 Grm. getr. Subst. gaben 0,5736 Grm. Kohlens. und 0,104 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die, durch die Zusammensetzung der Salze der Kaffeesäure bestätigte Formel $\Theta_9H_8\Theta_4$.

*) Der Name ist zwar schon einmal von Mulder für eine Säure (?) des Kaffee's gebraucht worden, allein ich habe ihn doch gewählt, weil die Säure Mulder's offenbar nichts anderes ist, als Kaffeegerbsäure.

	$Ɵ_9H_8Ɵ_4$		
C	= 60,0	59,9	60,0
H	= 4,4	4,6	4,4

	Ber.	Gef.
$Ɵ_9H_8Ɵ_4$ =	—	—
$^1/_2H_2Ɵ$ =	4,8	4,8

Baryumsalz. Durch Absättigen einer siedenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Das lichtgelbe Filtrat wurde im Vacuo verdunstet. (An der Luft färbt es sich bald dunkel.)

Es entstanden einzelne Krystallwarzen, welche sich vergrösserten, ohne dass sich die Flüssigkeit an anderen Punkten mit Krystallen erfüllte.

Die Warzen bestanden aus concentrisch gruppirten bernsteingelben Prismen von etwa 2—3 Millim. Länge, die zerrieben ein fahlgelbes Pulver gaben.

	$Ɵ_9H_7BaƟ_4$ *)	
C	= 43,6	43,1
H	= 2,9	3,2
Ba	= 27,7	27,7

	Ber.	Gef.
$Ɵ_9H_7BaƟ_4$ =	—	—
$2H_2Ɵ$ =	12,7	12,8

Strontiumsalz. Dargestellt wie das Baryumsalz. Gelbliche Krystallkrusten.

	$Ɵ_9H_7SrƟ_4$ **)	
C	= 48,4	48,1
H	= 3,1	3,2
Sr	= 19,7	19,5

	Ber.	Gef.
$Ɵ_9H_7SrƟ_4$ =	—	—
$2H_2Ɵ$ =	13,9	14,1

Calciumsalz. Wie die vorigen Salze dargestellt. Die Lösung trocknete an den Rändern gummiartig ein. In der concentrirten Lauge entstanden allmählich drusige, schwach gefärbte Krystallgruppen.

	$Ɵ_9H_7CaƟ_4$	
Ca	= 10,1	9,84

*) Ba = 68,5. Der Einfachheit wegen sind bei den empirischen Formeln der Salze die sogenannten Aequivalente der Metalle gebraucht.

**) Sr = 43,8.

		Ber.	Gef.
$\mathrm{Є_9H_7Ca\Theta_4}$	=	—	—
$1\frac{1}{2}\mathrm{H_2\Theta}$	=	11,9	10,6

Basisches Barymsalz. Entsteht in derselben Weise wie der basisch salicylsaure Baryt (Piria), wenn man zu einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes eine concentrirte klare Lösung von Aetzbaryt setzt und erhitzt. Das Salz scheidet sich sofort in der Form sattgelber glänzender Blättchen aus, und ist so schwer löslich, dass es auf einem bedeckten Filter mit kaltem Wasser abgespült werden kann.

Es verändert sich sehr rasch an der Luft, wird dunkler, missfarbig, endlich grün, und muss darum sehr schnell zwischen Papier gepresst und zum Trocknen unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht werden.

$\mathrm{Є_9H_5Ba_3\Theta_4}$			
C	=	28,3	28,0
H	=	1,3	1,7
Ba	=	53,7	53,0

$\mathrm{Є_9H_5Ba_3\Theta_4}$	=	—	—
$4\frac{1}{2}\mathrm{H_2\Theta}$	=	17,5	17,5

Basisches Calciumsalz. Entsteht ganz in derselben Weise wie das vorige Baryumsalz aus einer Lösung des einbasischen Calciumsalzes und einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser. Beim Erhitzen der gelbwerdenden Mischung scheiden sich citrongelbe krystallinische Flocken aus, die ausserordentlich rasch schmutzig grün werden.

Basisches Bleisalz. Ist der schön citrongelbe amorphe Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Kaffeesäure hervorbringt.

Er scheint sich beim langen Auswaschen etwas zu zersetzen. Beim Trocknen bekommt er einen Stich ins Grüne.

$\mathrm{Є_9H_5Pb_3\Theta_4 . H_2\Theta}$ *)			
C	=	21,4	21,9
H	=	1,4	1,4
Pb	=	61,3	60,6

Kaffeesaures Caffeïn. Eine Lösung von äquivalenten Mengen Kaffeesäure und Caffeïn in siedendem Wasser giebt

*) Pb = 103.

beim Auskühlen sehr hübsche, feine, zu Sternen und Häufchen verwachsene kurze farblose Nadeln dieser Verbindung.

$$\left.\begin{array}{c} C_8H_{10}N_4O_2 \\ C_9H_8O_4 \end{array}\right\}$$

C =	54,5	54,9
H =	4,8	5,1

	Ber.	Gef.
$C_{17}H_{18}N_4O_6$ =	—	—
$2H_2O$ =	8,8	8,7

Für die Beurtheilung der Constitution der Kaffeesäure sind einige ihrer Zersetzungsweisen von Belang, die noch untersucht wurden.

Vor Allem war zu erwarten, dass die Protocatechusäure, die man so reichlich beim Schmelzen der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhält, auf Rechnung der Kaffeesäure zu schreiben sei.

Der directe Versuch zeigte, dass sie wirklich bei dieser Operation gänzlich in *Protocatechusäure* und *Essigsäure* zerfällt.

Bei der trockenen Destillation entsteht aus der Kaffeesäure *Brenzcatechin.* Zunächst erscheint dieses als gelbes, schnell krystallisirendes Oel, aus welchem man durch Pressen und Umdestilliren ein farbloses Präparat erhält. (Die Analyse gab C 65,0; H 5,5; statt C 65,4; H 5,5.)

In der Retorte bleibt eine ziemliche Menge eines dicken theerigen Rückstandes.

Die Angabe Rochleder's, dass bei der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure Brenzcatechin entsteht, der Graham, Stenhouse und Campbell widersprechen, ist also gewiss richtig *).

Erhitzt man Kaffeesäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden lang in einem Apparat, der ein Zurückfliessen der verdampfenden Flüssigkeit gestattet, so verändert sich ein Theil in eine harzige dunkle Masse, die beim Auskühlen Klumpen bildet, und aus der eine reine Verbindung nicht erhalten werden konnte. Die davon abgegossene Flüssigkeit, die viel freies Jod enthielt, wurde mit einem

*) Jahresbericht d. Chemie 1856, S. 815.

Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure versetzt, filtrirt, und dann mit Aether ausgezogen.

Der Aether hinterliess eine nicht krystallisirende dickliche Lauge, die die Reactionen des Brenzcatechins zeigte, und überhaupt jenem, dem Brenzcatechin isomeren Oel ähnlich war, welches H. Müller beschrieben hat *).

Es scheint, dass sich bei diesem Vorgang gleichfalls zuerst Protocatechusäure bildet, die in derselben Weise wie Gräbe von der Carbohydrochinonsäure nachgewiesen hat **) mit Jodwasserstoff zerfällt.

Die letztere giebt beim Erwärmen mit wässrigen Mineralsäuren Brenzkatechin.

Die Kaffeesäure ist dreiatomig.

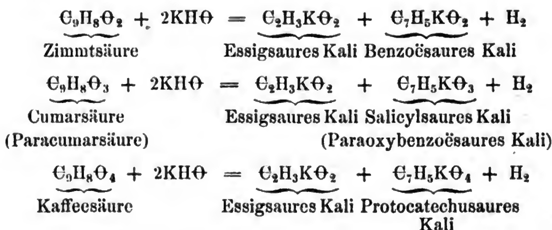
Sie ist das dritte Glied der Reihe:

$C_9H_7\Theta . H\Theta$ Zimmtsäure.
$C_9H_6\Theta . 2H\Theta$ Cumarsäure (Paracumarsäure).
$C_9H_5\Theta . 3H\Theta$ Kaffeesäure.

Dieser parallel ist folgende:

$C_7H_5\Theta . H\Theta$ Benzoësäure.
$C_7H_4\Theta . 2H\Theta$ Salicylsäure (Paraoxybenzoësäure).
$C_7H_3\Theta . 3H\Theta$ Protocatechusäure.

Die Säuren der ersten Reihe verwandeln sich in die der zweiten durch Oxydation mit schmelzendem Kali, wobei gleichzeitig Essigsäure gebildet wird.



$$\underbrace{C_9H_8\Theta_2}_{\text{Zimmtsäure}} + 2KH\Theta = \underbrace{C_2H_3K\Theta_2}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{C_7H_5K\Theta_2}_{\text{Benzoësaures Kali}} + H_2$$

$$\underbrace{C_9H_8\Theta_3}_{\substack{\text{Cumarsäure}\\ \text{(Paracumarsäure)}}} + 2KH\Theta = \underbrace{C_2H_3K\Theta_2}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{C_7H_5K\Theta_3}_{\substack{\text{Salicylsaures Kali}\\ \text{(Paraoxybenzoësaures Kali)}}} + H_2$$

$$\underbrace{C_9H_8\Theta_4}_{\text{Kaffeesäure}} + 2KH\Theta = \underbrace{C_2H_3K\Theta_2}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{C_7H_5K\Theta_4}_{\substack{\text{Protocatechusaures}\\ \text{Kali}}} + H_2$$

Die Kaffeesäure ist isomer mit fünf anderen bereits bekannten Säuren: mit der aus der Oxydation des Cumols durch das Zwischenglied der Xylylsäure hervorgehenden Insolin-

*) Zeitschrift für Chemie 1864, S. 704.

) Annal. d. Chem. **139, 145.

säure, mit der bei der Oxydation des Aethylxylols von Glinzer beobachteten Säure (Homoterephtalsäure?), mit der Camphrensäure Schwanert's, mit der Uvitinsäure Finkh's, und der, von mir und Barth aus dem Gummigutt dargestellten Isuvitinsäure. Ich behalte mir vor, ihre weiteren Beziehungen und Abkömmlinge zu untersuchen.

Neben der Kaffeesäure entsteht beim Kochen der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge eine Zuckerart.

Das Verfahren, sie zu isoliren, bestand darin, dass die Flüssigkeit, aus der die Kaffeesäure auskrystallisirt war, von dem Rest derselben durch Schütteln mit Aether befreit, nach dem Verjagen des Aethers der kleine Ueberschuss der Schwefelsäure mit Potasche abgesättigt, das Ganze zur Trockene gebracht und die erhaltene braun gefärbte Salzmasse mit Alkohol ausgezogen wurde. Der Auszug wurde verdunstet, der braune Rest in Wasser gelöst, mit basisch essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuo eingedampft.

Es hinterblieb ein honiggelber Syrup, der jedoch noch viel Aschenbestandtheile enthielt.

Der grösste Theil derselben liess sich durch Vermischen mit absolutem Alkohol entfernen. Dadurch entstand eine flockige Fällung, die abfiltrirt wurde. Als das Filtrat wie vorhin verdunstet, mit dem Rückstand die Behandlung mit Alkohol wiederholt wurde, erschien der Zucker als unkrystallisirbarer Syrup von bitterlich fadem Geschmack und den bekannten Reactionen. Er enthielt inzwischen immer noch eine kleine Menge Asche, die bei der Verbrennung in Abzug gebracht wurde. Beim Trocknen im Wasserbade bräunte er sich, und verlor dabei fortwährend an Gewicht. Für die Analyse wurde daher bloss bei 60—65^0 getrocknet.

Substanzen von zwei Bereitungen gaben dabei folgende Zahlen:

C	=	49,5	50,1
H	=	7,2	7,5

Den ersteren entspricht ziemlich die Formel $\Theta_6H_{10}\Theta_4$ (berechnet C 49,3; H 6,9), welche um den Minderbetrag von $H_2\Theta$ von der des Mannitan's verschieden wäre.

Die genaue Ermittlung der Natur der, durch Zersetzung von Verbindungen wie die Kaffeegerbsäure erhaltenen zuckerartigen Substanzen, hat, wenn diese nicht krystallisirbar sind, immer etwas missliches, da man nicht entscheiden kann, ob man es nicht schon mit Zersetzungsproducten, wie sie aus krystallisirten Zuckern mit Alkalien und Säuren so leicht entstehen, oder mit Gemischen von diesem und dem Zucker selbst, zu thun hat.

Indessen scheint mir für den Augenblick dieses Verhältniss von untergeordneter Bedeutung; die Hauptsache ist, dass die *Kaffeegerbsäure ein Glukosid ist,* und insoweit einer, in den Pflanzen äusserst verbreiteten Classe von Verbindungen zugehört.

Dass ihre Formel demgemäss geändert werden muss, ist gewiss; allein da eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Zuckers auf Schwierigkeiten stiess, die noch nicht zu beseitigen waren, lässt sich nicht verbürgen, dass die nächste, die sich ergiebt, wenn man annimmt, dass die constituirenden Bestandtheile zu gleichen Molekülen bei der Zersetzung austreten, auch die richtige ist. Es ist jedoch nicht zu übersehen, dass die, für die Verbindungen der Kaffeegerbsäure gefundenen Zahlen sich der Formel $C_{15}H_{18}O_8$, — deren Zerfallen durch



$$C_{15}H_{18}O_8 + H_2O = C_9H_3O_4 + C_6H_{12}O_5$$

ausgedrückt wäre — doch so weit nähern, als bei ihrer amorphen Beschaffenheit erwartet werden kann, wie diess der nachstehende Vergleich lehrt, bei dem ich mich vornehmlich auf die schätzbaren Abhandlungen Rochleder's beziehe.

Wie in diesen notire ich die Formeln in der dualistischen Schreibweise, und nehme C = 6.

Barytverbindung.

	$C_{30}H_{17}O_{15}.BaO$	Gef.
C =	46,0	46,3
H =	4,4	4,6
BaO =	18,5	18,5

Bleioxydverbindungen.

I. $C_{30}H_{16}O_{14} . 2PbO$

		Gef.
C =	34,0	35,3
H =	2,9	—
PbO =	41,9	40,2 *)

II. $C_{30}H_{15}O_{13} . 3PbO$

		I.	II.
C =	28,5	29,9	28,3
H =	2,4	2,4	2,6
PbO =	52,7	51,5	50,7 **)

III. $C_{30}H_{14}O_{12} + 4PbO$

		I.	II.	III.
C =	25,3	23,2	25,0	24,7
H =	2,3	2,2	2,3	2,4
PbO =	58,7	59,7	55,9	57,4 ***)

Bei den Analysen der freien Kaffeegerbsäure müsste man die Annahme machen, dass sie durch das Trocknen bei 100° etwas Wasser verloren habe, und sie sich insoferne ähnlich verhält, wie die aus ihr abscheidbare Zuckerart, die, wie erwähnt, bei dieser Temperatur auch fortwährend an Gewicht abnimmt.

$C_{30}H_{18}O_{16}$ verlangt C 54,9 H 5,5.

Mit $3(C_{30}H_{18}O_{16}) - H_2O_2$ vergleicht sich Rechnung und Versuch folgendermassen;

	Ber.	Gef.
C =	56,2	56,5
H =	5,4	5,5 †)

Rochleder hat beobachtet, dass eine, mit Ammoniak versetzte Lösung der Kaffeegerbsäure beim Stehen an der Luft blaugrün wird (Viridinsäure); weiterhin geht diese Farbe in Braun über.

Die grüne Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Alkohol schwarze Flocken, die sich in Essigsäure mit brauner Farbe lösen.

---

*) Bei der Analyse hatte ein Verlust an Bleioxyd stattgefunden.

**) II war durch heisse Fällung erhalten; I scheint in der Kälte dargestellt zu sein.

***) I ist das Mittel von vier Analysen. Ann. 59, 308. I und II ist kalte, III heisse Fällung.

†) Mittel der Analysen.

In dieser braunen Lösung entsteht mit Bleizucker eine blaue Fällung.

Diese Erscheinungen dürften sich auf ein ähnliches Verhalten der Kaffeesäure zurückführen lassen. Versetzt man eine alkoholische Lösung dieser mit alkoholischer Kalilösung, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung eines sehr wenig haltbaren Kalisalzes, und wird gelb.

Bald darauf bekommt die, in einer Schale der Luft ausgesetzte Mischung grüne Streifen und Ränder, und nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit dunkelgrasgrün geworden. Weiterhin wird sie wieder braun.

Weniger gut zeigt diese Erscheinung eine wässerige Lösung der Kaffeegerbsäure, die auf den Kalizusatz durch die Nuancen des Gelbroth hindurch braun wird. Auch andere Salze der Kaffeesäure, namentlich die mehrbasischen, haben im hohen Grade die Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydiren, und grün und braun zu werden.

Diese Umwandlung der Kaffeesäure näher zu verfolgen, gebrach es mir diesmal an Material.

Mulder und Vlaanderen gaben an, sechs Säuren aus dem Kaffee isolirt zu haben.

Kaffeesäure . . .	$C_{14}H_8O_7$	α Cörulinsäure . . .	$C_{14}H_8O_8$
a) Kaffeansäure	$C_{14}H_8O_8$	β Cörulinsäure . . .	$C_{14}H_7O_8$
b) Kaffeansäure	$C_{14}H_8O_8$	Kaffeelsäure	$C_{14}H_8O_{12}$

Diese Säuren geben weisse, gelbe, grüne und blaue Bleiniederschläge, und diese allein sind zur Aufstellung der Formeln benützt worden. Bei einer Revision dieser Untersuchung mit Berücksichtigung der oben beschriebenen Thatsachen und des, von Zwenger und Siebert nachgewiesenen Gehaltes der Kaffeebohnen an Chinasäure wird sich die Zahl dieser Verbindungen wahrscheinlich wesentlich verringern.

Versuche über die physiologische Wirkung der Kaffeesäure und Kaffeegerbsäure wären ein wissenswerther Beitrag zur Beurtheilung des Kaffee's als Getränk.

Ich habe mich überzeugt, dass man aus nicht allzu braun gebrannten Bohnen, wie sie zuletzt auch v. Liebig zur Be-

reitung des Kaffee's empfiehlt (Centralblatt 1866, 575) noch erhebliche Mengen Kaffeesäure (2—2,5 Grm. aus dem Pfund) gewinnen kann.

XIV.

Ueber die Bestandtheile des Thees.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867).

Die folgenden Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Malin ausgeführt. Sie ergänzen die früheren Arbeiten von Peligot, Mulder und Rochleder.

Es enthält der Thee, diesen Chemikern zufolge, ausser den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, dem Caffeïn und dem Körper, dem er sein Arom verdankt, vornehmlich Eichengerbsäure (Mulder) und Boheasäure (Rochleder).

Das Verfahren, diese Säuren zu trennen, besteht nach Rochleder darin, einen heissen Theeauszug zuerst mit neutralem essigsauren Blei, und dann die von dem graubraunen Niederschlag (*a*) abfiltrirte lichtgelbe Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei (oder einer ammoniakalisch gemachten Bleizuckerlösung) zu fällen.

Der letztere Niederschlag (*b*) ist gelb; er soll die Boheasäure, der erstere die Gerbsäure enthalten.

Diese so dargestellten beiden Bleiverbindungen dienten auch uns zum Ausgangspunkt der Versuche.

Beide wurden unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltenen, vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten in ganz gelinder Wärme concentrirt.

Es sei die erste mit *A*, die zweite mit *B* bezeichnet.

A war stark rothbraun gefärbt, und gab beim Stehen einen schwarzbraunen harzigen Absatz, von dem abfiltrirt wurde. Sie enthält in der That reichlich *Gerbsäure*, und Leimlösung bringt in ihr den bekannten Niederschlag hervor.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde so mit Leim ausgefällt,

der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und dann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterliess beim Abdestilliren einen bald krystallisirenden Rückstand. Die Krystalle, sorgfältig gereinigt, erwiesen sich als *Gallussäure.*

Man findet aber auch *Gallussäure*, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man *A* ohne weiteres mit Aether ausschüttelt.

Die Krystalle derselben, die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben, waren durchsetzt, mit glashellen, säulenartigen Krystallen eines zweiten Körpers, die zum Theil mit der Pincette mechanisch ausgelesen werden konnten. Es war nicht schwer, sie als *Oxalsäure* zu erkennen. Eine genauere Trennung wurde durch Absättigung der Lösung des Krystallgemisches mit Kalkwasser vorgenommen. Nachdem die saure Reaction verschwunden war, wurden zu dem, sich bläuenden Niederschlag der dadurch entstand, einige Tropfen Essigsäure gesetzt, wodurch er sich wieder entfärbte und löste, von dem oxalsauren Kalk abfiltrirt, und das Filtrat wieder mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess die Gallussäure, die nach dem Entfärben mit Thierkohle analysirt wurde.

0,380 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 120° 0,0369 Grm. Wasser.

0,2945 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,534 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

	$C_7H_6O_5$	Gef.
C =	49,4	49,4
H =	3,5	3,7

	Ber.	Gef.
$C_7H_6O_5$ =	—	—
H_2O =	9,5	9,5

Kocht man die, mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit *A* mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt sie (nachdem man von einer kleinen Menge ausgeschiedener harziger Materie abfiltrirt hat), noch einmal in derselben Weise mit Aether, so erhält man neue Mengen Gallussäure und Oxalsäure, dies-

mal aber noch vermischt mit Spuren eines dritten Körpers, der in Wasser fast unlöslich, flockig, und gelb von Farbe ist, und dadurch getrennt werden kann.

In grösserer Menge ist derselbe in dem Bleisalz *b* enthalten, und wir kommen sogleich auf ihn zurück.

Die, mit Schwefelsäure behandelte, mit Aether ausgezogene Flüssigkeit *A* enthält nun vornehmlich noch *Zucker*. Die Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann verdunstet.

Es hinterblieb eine ziemliche Quantität eines honiggelben Syrups, der alle Zuckerreactionen gab, und von derselben Beschaffenheit war, wie alle diese, aus solchen Behandlungen hervorgehenden amorphen zuckerartigen Substanzen.

Der, in einem Theeabsud mit Bleizuckerlösung fallende Niederschlag verdankt also seine Entstehung im Wesentlichen der Gerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure.

Die, aus der Zersetzung des gelben Bleiniederschlages *b* mit Schwefelwasserstoff hervorgegangene Flüssigkeit *B* wurde nun auch zunächst mit Aether mehrmals ausgezogen.

Der Erfolg war derselbe wie bei der Flüssigkeit *A*.

Der Aether hinterliess Gallussäure, Oxalsäure und Spuren jenes vorhin erwähnten gelben flockigen Körpers. Die Menge der ersteren beiden Säuren war nur noch beträchtlicher. Im Ganzen erhielten wir nach diesem Verfahren aus 6 Pfund schwarzen Thee etwa 3 Grm. reine Gallussäure, die nicht als Gerbsäurebestandtheil, sondern frei vorhanden war.

Nach dieser vorläufigen Behandlung mit Aether wurde nun *B* mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und nach dem Auskühlen neuerdings mit Aether ausgeschüttelt.

Nunmehr hinterliess der ätherische Auszug einen gelben, syrupösen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand.

Mit warmem Wasser zusammengebracht, schieden sich reichlich citronengelbe Flocken aus, die leicht als dieselbe Substanz zu erkennen waren, welche *A* nur in sehr kleiner Menge geliefert hatte.

Sie lösten sich in Wasser fast gar nicht, und konnten auf einem Filter ausgewaschen werden.

In der abgelaufenen Flüssigkeit fand sich wie früher etwas Gallussäure.

Der gelbe Körper seinestheils liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, und bestand nach dieser Reinigung aus mikroskopischen Nädelchen.

Er war nichts anderes als *Quercetin.*

Es genügt zu sagen, dass alle seine Reactionen sorgfältig mit denen des Quercetins verglichen wurden, und darnach an seiner Identität mit diesem kein Zweifel blieb.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab:

0,2437 Grm. Substanz gaben 0,540 Grm. Kohlensäure und 0,080 Grm. Wasser.

	$C_{27}H_{18}O_{12}$	Gef.
C	= 60,7	60,4
H	= 3,4	3,6

Dem Quercetin verdankt die Bleifällung *b* ihre gelbe Farbe, und aus seinem Vorkommen unter den Theebestandtheilen erklärt es sich, dass, wenn man *B* zum Extract eindampft und dann mit schmelzendem Kali oxydirt, man etwas *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* erhält.

Das Quercetin kann übrigens nur zum kleinsten Theil im Thee als solches enthalten sein, sonst hätte es sich aus *B* schon beim Ausziehen mit Aether in grösserer Menge gewinnen lassen müssen.

Dass es aber dort nur spurenweise, seiner Hauptmenge nach dagegen erst erhalten wurde, nachdem *B* mit Schwefelsäure gekocht war, beweist, dass es als eine Verbindung, wahrscheinlich als Quercitrin vorhanden ist.

Aus der, mit Schwefelsäure und Aether behandelten Flüssigkeit wurde noch nach der bei *A* angegebenen Weise eine nicht unbeträchtliche Menge einer amorphen zuckerartigen Substanz von derselben Beschaffenheit, wie die frühere, dargestellt.

Das Bleisalz *b* diente Rochleder zur Abscheidung seiner *Boheasäure* *).

*) Vgl. Ann. d. Chem. 63, 204.

Da jedoch nach den eben dargelegten Erfahrungen dieses Bleisalz ein Gemisch ist von gallussauren, gerbsauren, oxalsauren und Quercitrinverbindungen des Bleies, so erscheint die Darstellungsart der Boheasäure für die Gewinnung einer reinen Verbindung nicht ausreichend.

Eine partielle Fällung von *B*, die vorgenommen wurde, lieferte drei Bleiniederschläge, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt Flüssigkeiten gaben, welche zu amorphen Massen eintrockneten. Jede derselben aber liess sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und kleine Mengen der genannten krystallisirten Körper zerlegen, die durch Aether ausziehbar waren.

XV.

Ueber die Basicität der Gallussäure.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867.)

In den, von einander ableitbaren Reihen:

$\Theta_9H_7\Theta . H\Theta$	Zimmtsäure	$\Theta_7H_5\Theta . H\Theta$	Benzoësäure,
$\Theta_9H_6\Theta . (H\Theta)_2$	Cumarsäure	$\Theta_7H_4\Theta . (H\Theta)_2$	Salicylsäure,
$\Theta_9H_5\Theta . (H\Theta)_3$	Kaffeesäure	$\Theta_7H_3\Theta . (H\Theta)_3$	Protocatechusäure,
$\Theta_9H_4\Theta . (H\Theta)_4$	?	$\Theta_7H_2\Theta . (H\Theta)_4$	Gallussäure,

muss die Basicität der correspondirenden Glieder gleich gross sein: sie richtet sich nach der in den Formeln angenommenen Menge $H\Theta$.

Die zweite Reihe hat schon Strecker unter einen ähnlichen Gesichtspunkt gebracht, ohne jedoch die Folgerung zu ziehen, dass die Protocatechusäure dreibasisch, die Gallussäure vierbasisch ist.

In seiner Abhandlung „über die Spaltung der Piperinsäure durch Kalihydrat“ (dies. Journ. 85, 54) sagt er:

„Die Protocatechusäure lässt sich noch in einer anderen Weise mit bekannten Säuren vergleichen, nämlich mit solchen,

welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten enthalten".

Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ (einbasisch),
Salicylsäure $C_{24}H_6O_6$ (zweibasisch),
Protocatechusäure $C_{14}H_6O_8$ (zweibasisch),
Gallussäure $C_{14}H_6O_{10}$ (dreibasisch).

„Man sieht hier deutlich, wie mit der Menge des Sauerstoffs in der Verbindung auch die Anzahl der, durch Metalle vertretbaren Wasserstoffäquivalente zunimmt." —

Die Protocatechusäure kann nun nach dem, was Dr. Barth in der folgenden Abhandlung darüber mittheilt, nicht länger als zweibasisch betrachtet werden, und was die Gallussäure betrifft, so lässt sich zeigen, dass man schon mehrere vierbasische Salze derselben kennt, denen ich noch eines, das *vierbasische Baryumsalz* hinzufügen kann.

Es entsteht, wenn man die, durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Lösung des sauren Salzes mit klarem Barytwasser versetzt.

Der weisse, sehr rasch dunkelblau werdende Niederschlag, ist schon von Pelouze beobachtet, aber wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht analysirt worden.

Unter besonderen Vorsichtsmassregeln lässt sich die Verbindung rein genug erhalten, um ihre Zusammensetzung ermitteln zu können.

Ich brachte die Lösung des vorigen Salzes in einen Ballon mit drei Tubulaturen; durch die erste seitliche Tubulatur führte ich Wasserstoffgas ein, welches die Luft verdrängte, und ausserdem ging durch sie eine Röhre, welche mit einem Gefäss verbunden war, aus dem man destillirtes ausgekochtes Wasser in den Ballon fliessen lassen konnte.

Durch die zweite obere Tubulatur ging ein Abzugsrohr für das Gas, und zugleich die Spitze einer Hahnbürette, die das Barytwasser enthielt.

In der dritten, der ersten entgegenstehenden Tubulatur, war ein Heberrohr befestigt, welches das Waschwasser abführte.

Alle diese Theile des Apparates waren mit Hähnen verschliessbar. Nachdem nun die Luft völlig verdrängt war,

wurde das Barytwasser zugelassen, und der weisse Niederschlag, der sich ziemlich gut absetzt, ausgewaschen.

Die überstehende Flüssigkeit konnte durch den Heber abgezogen werden, und als das letzte Waschwasser durch tieferes Einsenken des Hebers möglichst entfernt war, wurde der ganze Brei so schnell als möglich in einer Schale unter die bereit gehaltene Glocke der Luftpumpe gebracht, und über Schwefelsäure ausgetrocknet. Die oberste Schichte war zwar blau gefärbt, konnte aber, nachdem das Ganze trocken war, von der unteren grauweissen mechanisch abgetrennt werden. Im trockenen Zustande ist die Verbindung nicht weiter veränderlich.

Herr Malin hat sie mit folgendem Resultat analysirt:

0,358 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,060 Grm. Wasser.

0,299 Grm. trockne Substanz gaben 0,200 Grm. Kohlensäure und 0,023 Grm. Wasser.

0,325 Grm. gaben 0,344 Grm. schwefelsauren Baryt.

	$\Theta_7H_2\overset{II}{Ba}_2\Theta_5$	Gef.
C	= 19,1	18,3
H	= 0,5	0,8
Ba	= 62,3	62,2

	Ber.	Gef.
$\Theta_7H_2Ba_2\Theta_5$	= —	—
$5H_2\Theta$	= 17,0	16,7

Von einer, dieser Baryumverbindung entsprechenden Zusammensetzung ist ein krystallisirtes *vierbasisches Bleisalz*, welches entsteht, wenn man wässrige Gallussäure in überschüssige, kochende Bleizuckerlösung tropft.

v. Liebig, Büchner und Strecker haben dasselbe untersucht, und v. Liebig hat dafür die Formel $\Theta_7H_2Pb_2\Theta_5$ berechnet *).

Ein, von Büchner dargestelltes und analysirtes *Zinksalz*, welches bei Gmelin **) die Formel $C_{14}H_4Zn_2O_{10} + 2ZnO$, bei Kolbe ***) $ZnO.C_{14}(H_2Zn_3)O_9 + 2HO$ hat, lässt sich ohne Zweifel mit demselben Recht als $\Theta_7H_2Zn_2\Theta_5 + H_2\Theta$ be-

*) Gmelin's Handbuch 6, 321.

**) Handbuch 6, 320.

***) Lehrbuch 2, 295.

trachten. (Bei 100° getrocknet.) Es entsteht gleich dem Bleisalz aus Gallussäure und einer Lösung von essigsaurem Zink.

Dasselbe gilt von der, mit Zinnchlorür dargestellten *Zinnverbindung* von Büchner (bei Gmelin $C_{14}H_4Sn_2O_{10}$ + 2SnO), welche man besser als $C_7H_2\overset{IV}{Sn}O_5 + H_2O$ bezeichnen würde.

Ebenso ist dann auch die *Kobaltverbindung* Büchner's, die Gmelin*) „überbasisch" nennt, und der er die Formel $3C_{14}H_3Co_3O_{10} . CoO + 11aq.$ giebt, wahrscheinlich ein nicht ganz reines vierbasisches Kobaltsalz gewesen.

Endlich kann man diesen Salzen auch wohl noch die *Tetraacetylgallussäure* von Nachbaur**) $C_7H_2(C_2H_3O)_4O_5$ an die Seite stellen.

Diese Verbindungen dürften genügen, um die Gallussäure in demselben Sinne eine vierbasische Säure zu nennen, wie man die Weinsäure als vierbasisch, die Citronensäure als fünfbasisch bezeichnet***).

Allein man hat bekanntlich neuerdings den Begriff der Basicität etwas eingeschränkt, und unterscheidet je nach der verschiedenen Stellung, in der man sich die Wasserstoffatome der Verbindung denkt, zwischen Basicität und „Atomicität".

Nach dieser Unterscheidung würde die Gallussäure einbasisch und vieratomig sein, und Kolbe erklärt sie ausdrücklich für eine einbasische Säure†).

Seine Formel, die mit der zuletzt von Kekulé, in dessen geistvollen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen" ††) aufgestellten, fast ganz übereinkommt, sucht dieses Verhältniss zu veranschaulichen.



Die Basicität ist in diesen Formeln durch das Wasser-

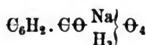
*) Handbuch **6**, 322.
) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1857; dies. Journ. **72, 431.
***) Vgl. auch Schiff, Zeitschrift für Chemie 1863, 264.
†) Lehrbuch **2**, 292.
††) Annal. d. Chem. **137**, 149.

stoffatom bezeichnet, welche sich Kolbe mit O, Kekulé mit $ЄΘ_2$ verbunden denkt.

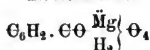
Nach keiner dieser rationellen Formeln aber lassen sich die vierbasischen Verbindungen ausdrücken, wenn man den mehratomigen Metallen die Symbole belässt, die ihrem Atomwerth entsprechen ($\ddot{Ba}$, $\ddot{Pb}$, $\overset{IV}{Sn}$ ...), und schon aus diesem Grunde möchte es zweckmässiger sein, die Gallussäure $Є_6H_2 . ЄΘ.(HΘ)_4$ zu schreiben. Man hat dann folgende Gruppen der gallussauren Salze*):

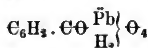
Einbasische.

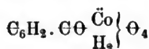

Saures gallussaures Ammoniak


Gallussaures Natron

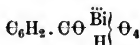
Zweibasische.


Halbgallussaure Bittererde


Halbbasisch gallussaures Bleioxyd

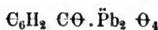

Halb basisch gallussaures Kobaltoxydul

Dreibasische.

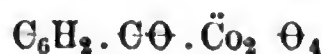

Gallussaures Wismuthoxyd**)

Vierbasische.


Vierbasisch gallussaures Baryum


Basisch gallussaures Bleioxyd


Gallussaures Zinkoxyd


Ueberbasisch gallussaures Kobaltoxydul (?)

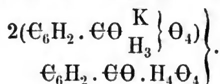

Gallussaures Zinnoxydul

---

*) Nach deren Zusammenstellung bei Gmelin 6, 316. Die Namen sind die dort gebrauchten; das durch Trocknen entfernbare Wasser ist weggelassen.

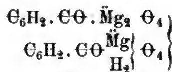
**) Bei Gmelin = $C_{14}H_5O_9 . BiO_3 + 7Aq$. Der Formel liegt nur eine Wismuthoxydbestimmung zu Grunde (Bley fand 51,4 p.C.), welche auch $C_{14}H_3BiO_{10} + 9Aq$. zulässt.

Mit den sogenannten Erdmetallen giebt die Gallussäure Salze, die man als „saure" oder Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}Ꞓ_6H_2\,.\,ꞒƟ\begin{matrix}\ddot{M}\\H_2\end{matrix}\Big\}Ɵ_4\\Ꞓ_6H_2\,.\,ꞒƟ\,.\,H_4Ɵ_4\end{matrix}\right\}$ auffassen kann, worin $\ddot{M}$ ersetzt ist durch $\ddot{B}a$, $\ddot{S}r$, $\ddot{C}a$. Eine ähnliche Verbindung ist auch das gallussaure Kali von der Formel

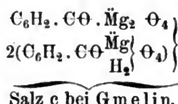


Ferner sind noch einige basische Doppelsalze gekannt, wie





Basisch gallussaures Nickeloxydul Drittelgallussaure Bittererde



Salz c bei Gmelin.

Man kann die, nach sehr wohlerwogenen Gründen getroffene Unterscheidung von Basicität und Atomicität der Säuren völlig anerkennen, doch aber einwenden, dass man häufig auf ein Moment einen zu grossen Werth legt, welches man zur Beurtheilung dieses Verhältnisses zu Hilfe nimmt, indem man sagt, dass sich die, die „Basicität" bestimmenden Wasserstoffatome mit grösserer „Leichtigkeit" durch Metalle ersetzen lassen als die anderen, welche mit den ersteren zusammen die „Atomicität" repräsentiren.

Gewiss ist das bei vielen Säuren der Fall, bei eben so vielen aber nicht. Für diese Leichtigkeit oder Schwierigkeit fehlt Mass und Grenze, denn eine Menge mehrbasischer Salze einbasischer und mehratomiger Säuren bilden sich gerade so leicht als die einbasischen; die Gallussäure ist statt vieler ein Beispiel dafür.

Mit kohlensauren Salzen der Metalle abgesättigt, giebt sie mehrere einbasische oder saure Salze, mit essigsaurem

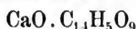
Blei, essigsaurem Zink, mit Zinnchlorür entstehen vierbasische, durch blosses Zusammenbringen der Lösungen.

Die Schwierigkeit ist nicht grösser als etwa bei den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure, die man doch allgemein als eine drei-*basische* Säure betrachtet. — Aus dieser Definition ist dann die Bezeichnung der „normalen“ Salze mehratomiger Säuren hervorgegangen, die, wenn sie sagen soll, dass alle anderen Salze im Gegensatz dazu „abnorm“ sind, gewiss nicht richtig ist.

So nennt auch Kekulé*) z. B. die einbasischen Salze der Milchsäure „normale“. Dass er aber für die anderen nicht das Wort „abnorme“ gebraucht, sondern sie vorsichtiger als „Salze mit zwei Atomen Metall“ beschreibt, spricht nicht für die Sicherheit der zu Grunde liegenden Ansicht.

In ganz entgegengesetztem Sinne führt dagegen Rammelsberg**) die *drei*-basischen Salze der Phosphorsäure als „normale“ auf, und Kolbe***) von einem ähnlichen Gesichtspunkt ausgehend, unterscheidet „Metallsalze“ und „Metalloxydsalze“ der Gallussäure.

Er nennt „gallussauren Kalk“ die Verbindung



$$CaO . C_{14}H_5O_9$$

dagegen „Magnesium-gallussaure Magnesia“ das, von ihm durch $MgO . C_{14}(H_4Mg)O_9$ ausgedrückte Salz. Die eigentliche gallussaure Magnesia, so wie das gallussaure Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul u. s. w. sind nach ihm noch gar nicht dargestellt. —

Bei so abweichenden Ansichten über ein, im Grunde doch sehr einfaches Verhältniss, wäre es wünschenswerth, eine Bezeichnungsweise einzuführen, die nur die Thatsache der Vertretbarkeit des Wasserstoffes durch Metalle in solchen und ähnlichen Verbindungen wiedergiebt, und die Hypothesen über die rationelle Constitution derselben ganz unberücksichtigt lässt.

Die von Rammelsberg†) gebrauchten Ausdrücke:

*) Lehrbuch 1, 249.

**) Grundriss der anorgan. Chemie. Berlin 1867, S. 93.

***) Lehrbuch 2, 294.

†) L. c. S. 23.

mono — di — tri ... polyhydrische Verbindungen (Säuren, Basen, Alkohole) scheinen mir für diesen Zweck am besten gewählt zu sein.

XVI.

Ueber die Protocatechusäure.

Von

L. Barth.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867.)

Durch die, im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich vornehmlich die Frage zu beantworten gesucht, ob die Protocatechusäure eine zwei- oder eine dreibasische Säure ist, und ob sich ihre Beziehung zur Gallussäure auch durch eine künstliche Ueberführung in diese beweisen lässt.

Was den ersteren Punkt betrifft, so erinnere ich daran, dass Strecker schon das dreibasische Bleisalz der Protocatechusäure dargestellt und untersucht hat (Annal. d. Chem. **118**, 284).

Es ist nach seiner Analyse bei 100° getrocknet = $C_{14}H_5Pb_3O_{10}$, und verliert bei 130° ein Aequivalent Wasser (HO). Wahrscheinlich würde es bei noch höherer Temperatur unter Verlust eines Moleküls Wasser in das wasserfreie Salz $C_{14}H_3Pb_3O_8$ übergehen.

Von analoger Zusammensetzung ist das

Basische Barymsalz, welches ich durch Vermischen einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes mit gesättigtem Barytwasser erhalten habe. In einem gut verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, setzte sich dasselbe nach einigem Stehen in krustenförmig verwachsenen Warzen an, die zerrieben mit kaltem Wasser abgewaschen wurden.

Es enthielt bei 130° getrocknet 57,1 Pct. Baryum, entsprechend der Formel $C_{14}H_3Ba_3O_8 = \text{Ɵ}_{14}H_6\ddot{B}a_3\text{Ɵ}_8$, welche 57,7 p.C. verlangt.

0,3083 Grm. Substanz gaben 0,2990 Grm. schwefelsaures Baryum.

Um die Protocatechusäure in Gallussäure umzuwandeln, habe ich mir zuerst die

Bromprotocatechusäure dargestellt. — Sie ist leicht durch blosses Zusammenreiben der Säure mit Brom zu erhalten. Die Masse nimmt anfangs eine halbflüssige Form an, und unter Entwicklung grosser Mengen von Bromwasserstoff wird sie bei fortgesetztem Reiben zu einem backenden Pulver.

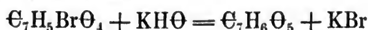
Verjagt man dann im Wasserbade den Rest des Bromwasserstoffes und löst in heissem Wasser, so krystallisirt ziemlich schnell das neue Product in Gruppen feiner rhombischer Nadeln.

Sie sind wasserfrei und geben den, von der Formel $C_7H_5BrO_4$ verlangten Gehalt an Brom.

0,3317 Grm. Substanz gaben 0,2642 Grm. Bromsilber = 33,9 p.C. Brom.

Berechnet ist 34,3 p.C.

Nach der Gleichung



$$C_7H_5BrO_4 + KHO = C_7H_6O_5 + KBr$$

sollte sich nun aus der Bromprotocatechusäure Gallussäure bilden, und in der That habe ich dadurch, dass ich einen Theil derselben mit einer sehr concentrirten Lösung von 4 Theilen Aetzkali in einer Silberschale bis zur breiigen Consistenz eindampfte, dann das Ganze in Wasser löste, mit Schwefelsäure übersättigte und mit Aether ausschüttelte, nach dem Verdunsten des Aethers eine noch stark gefärbte Krystallmasse erhalten, die mit Thierkohle entfärbt die Form feiner Nadeln des rhombischen Systems annahm.

Ein Vergleich der qualitativen Reactionen und der Krystallform mit denen der Gallussäure liess eine Identität vermuthen, die die Analyse in so weit bestätigte, als sich die erhaltenen Zahlen denen von der Formel der Gallussäure geforderten näherten.

0,3056 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 110° 0,0299 Grm. Wasser.

0,2757 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,4860 Grm. Kohlensäure und 0,0798 Grm. Wasser.

	$C_7H_6O_5$	Gef.
C =	49,4	48,1
H =	3,5	3,2
$C_7H_6O_5$ =	—	—
H_2O =	9,6	9,8

Bei seinen wichtigen Versuchen, die Gallussäure aus der Bijodsalicylsäure darzustellen, fand Lautemann für sein Product auch nur annähernde Zahlen, dieselben beinahe, die ich gefunden habe*). Ich habe keinen Zweifel, dass mein Versuch Gallussäure geliefert hat, allein es gelang mir nicht durch blosses Umkrystallisiren der, ohnehin geringen Menge Substanz eine Verunreinigung zu entfernen, die das Resultat der Analyse beeinträchtigt haben musste.

Bei der Sublimation erhielt ich eine, wenn auch nicht zur Analyse, so doch zu allen qualitativen Reactionen ausreichende Menge einer krystallisirten Substanz, die vollständig das Verhalten der Pyrogallussäure zeigte.

So derivirt denn in letzter Linie die Gallussäure von der Salicylsäure sowohl, wie von der isomeren Paraoxybenzoësäure.

Da aber die Zwischenglieder: die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure nur isomer und nicht identisch sind, so hat es etwas Befremdendes, dass sich die Endglieder wieder vollständig gleichen.

Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	Paraoxybenzoësäure,
Oxysalicylsäure	$C_7H_6O_4$	Protocatechusäure,
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	Gallussäure.

Es kann übrigens sein, dass dennoch im ersten Moment aus der Dijodsalicylsäure und der Bromprotocatechusäure nur isomere Verbindungen entstehen, diese aber durch die Einwirkung des Alkali's in einander übergehen.

Lautemann hält einen solchen Uebergang auch von der Oxysalicylsäure zur Carbohydrochinonsäure und von dem Hydrochinon zur Oxyphensäure für möglich**).

Ueber die Identität oder Verschiedenheit der Carbohydrochinonsäure sind die Meinungen noch nicht geeinigt.

*) Ann. d. Chem. **120**, 320.

) Ann. d. Chem. **120, 316.

Ich kann jedoch anführen, dass Carbohydrochinonsäure, die durch Schmelzen der Chinasäure mit Aetzkali*) gewonnen war, sich nach Reactionen, Schmelzpunkt und Krystallform in nichts von Protocatechusäure unterschied, zu deren Bereitung einmal Piperinsäure ein andermal Nelkenöl gedient hatte.

Es verlief ferner die Reaction des Jodwasserstoffs auf Protocatechusäure in zugeschmolzenem Rohr bei 140° unter Bildung desselben Productes, welches Gräbe**) aus der Carbohydrochinonsäure beim Erhitzen derselben mit Mineralsäuren erhalten hat.

Neben viel Kohlensäure war ein, durch Aether ausziehbares durch Destillation für sich rectificirbares, krystallinisch erstarrendes Oel von dem C- und H-gehalt, der der Formel $C_6H_6O_2$ entspricht, entstanden, welches nach Schmelpunkt und Eisenreaction ein Gemisch von Hydrochinon und Oxyphensäure gewesen sein musste.

0,2625 Grm. Substanz gaben 0,6276 Grm. Kohlensäure und 0,1323 Grm. Wasser.

	$C_6H_6O_2$	
C	= 65,5	65,2
H	= 5,5	5,6

XVII.

Ueber die Einwirkung von Brom und Jod auf phosphorige Säure.

Von

G. Gustavson.

(Bullet. de l'acad. d. scien. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Wird trockenes Brom mit krystallisirter phosphoriger Säure in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, in dem Verhältniss von einem Molekül Brom (Br_2) auf ein Molekül phosphorige Säure (PH_3O_3), so erfolgt bei 100°, und sogar bei noch niedrigerer Temperatur, folgende Reaction: Die phosphorige

*) Vgl. Gräbe's Untersuchung. Ann. d. Chem. **138**, 203; dies. Journ. **100**, 442.

) Ann. d. Chem. **139, 145.

Säure bildet eine geschmolzene Schicht über dem Brom, und von der Oberfläche des letzteren beginnen Gasbläschen aufzusteigen, wobei sich die Bromschicht allmählich verringert. Nach einstündigem Erwärmen und öfterem Umschütteln des Rohres, wodurch die Reaction bedeutend beschleunigt wird, erhält man im Rohre zwei Schichten: die untere, sehr dickflüssige, ist gelb gefärbt; die obere, leichtbewegliche, hat die Farbe des Broms. Beim Oeffnen des Rohres verflüchtigt sich die obere, leichtbewegliche Schicht — sie besteht aus BrH; die untere dickflüssige Schicht ist in Wasser löslich, und besitzt alle Eigenschaften der Metaphosphorsäure. Da bei dieser Reaction keine anderen Producte auftreten, so glaube ich mit Bestimmtheit sie durch folgende Gleichung ausdrücken zu können:



$$PH_3\Theta_3 + Br_2 = 2HBr + PH\Theta_3.$$

Werden auf vier Moleküle phosphoriger Säure drei Moleküle Brom angewandt, so erfolgt die Reaction in ganz anderer Weise. Nachdem die Röhre nur kurze Zeit auf 100° erhitzt worden ist, verschwindet die Farbe des Broms vollständig und beim Erkalten bilden sich im Rohre drei Schichten: 1) die obere ist vollkommen durchsichtig und leichtbeweglich; 2) die mittlere ist weisslich-trübe und dickflüssig; 3) die untere Schicht besteht aus einer dicken, gelblich gefärbten Flüssigkeit

Bei näherer Untersuchung erwies sich die obere Schicht als aus verflüssigter BrH bestehend; die mittlere bestand hauptsächlich aus Phosphorsäure mit Spuren von HBr; die untere Schicht war dreifach Bromphosphor, welcher ebenfalls etwas Bromwasserstoffsäure enthielt. Die Bestimmung des Mengenverhältnisses der bei der Reaction sich bildenden Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und des Dreifachbromphosphor überzeugte mich, dass die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken ist:

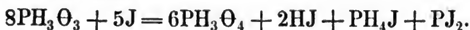


$$4PH_3\Theta_3 + 3Br_2 = 3PH_3\Theta_4 + 3HB + PBr_3.$$

Wenn man durch Umschütteln des Rohres die drei getrennten Schichten von $HBr, PH_3\Theta_4$ und PBr_3 mischt, so vereinigen sich die HBr und der PBr_3 zu einer homogenen Flüssigkeit und die $PH_3\Theta_4$ schwimmt oben auf. Da beim Oeffnen

des Rohres alle BrH entweicht, so lässt sich natürlich nicht mit Bestimmtheit erweisen, ob beim Vermischen der BrH und des PBr_3 eine chemische Verbindung entsteht oder nicht; aber wenn sich eine solche auch bildet, so kann sie doch nur unter starkem Druck bestehen.

Die Wirkung des Jods auf phosphorige Säure bietet bedeutende Abweichungen von der Wirkung des Broms auf diese Säure. In welchem Verhältniss Jod und phosphorige Säure auch angewandt sein mögen — in den Producten der Einwirkung lässt sich nie mit Bestimmtheit die Gegenwart von Metaphosphorsäure und Dreifachjodphosphor nachweisen. Wird auf zwei Moleküle phosphoriger Säure mehr als ein Molekül Jod angewandt, so bleibt nach 4- bis 5stündigem Erwärmen im Wasserbade immer noch ein Theil freien Jods übrig. Wenn man die Quantität des Jods fast auf die Hälfte verringert, so verschwindet alles Jod und in den Producten der Einwirkung lässt sich leicht die Gegenwart von Phosphorsäure, Zweifachjodphosphor und Jodphosphonium (PH_4J) nachweisen. Die letztere Verbindung findet sich zum Theil im oberen Ende der Röhre, in der ihr eigenen würfelförmigen Krystallform sublimirt vor, zum Theil krystallisirt sie aus der Flüssigkeit im unteren Ende der Röhre in schönen graugelben dendritischen Krystallen, welche mit röthlichen Krystallen von zweifach Jodphosphor untermischt sind. Die Bestimmung des Mengenverhältnisses des angewandten Jods zur gebildeten Jodwasserstoffsäure überzeugten mich, dass die hierbei stattfindende Reaction folgendermaassen ausgedrückt werden muss:



$$8PH_3\Theta_3 + 5J = 6PH_3\Theta_4 + 2HJ + PH_4J + PJ_2.$$

Diese Arbeit ist im Laboratorium der St. Petersburger Universität unter der Leitung des Herrn Prof. Mendelejeff ausgeführt.

XVIII.

Notizen.

1) Ueber den Stoffumsatz im thierischen Organismus

hat Prof. Seegen (Anz. d. Wien. Akad.) eine Untersuchung ausgeführt, aus deren Ergebnissen er den Schluss zieht, *dass es ausser Nieren und Darm noch andere Abzugswege für den Stickstoff der umgesetzten Stickstoffgewebe giebt*, dass unter Bedingungen, die wir noch nicht kennen, aller umgesetzte Stickstoff durch Harn und Koth ausgeschieden wird, dass aber unter anderen Einflüssen ein Theil des umgesetzten Stickstoffes auf anderen Wegen, wahrscheinlich durch Haut und Lungen, austritt, *dass wir also nicht berechtigt sind, die Differenz zwischen Stickstoffeinfuhr durch Nahrung und Ausfuhr durch Koth und Harn als Maass für den An- oder Umsatz von Körperfleisch anzusehen.*

---

2) Prüfung des Seidengarnes oder der Seidenzeuge auf Beimischung von Wolle.

Von

Prof. Dr. Rudolf Wagner in Würzburg.

Bei der Prüfung des Seidengarnes und gewisser Seidenzeuge auf Beimischung von Schafwollfaser und Thierhaar lässt das Mikroskop oft gänzlich im Stiche, besonders wenn Seidengarn aus Florettseide oder gemischte Gewebe mit Seidengarnkette vorliegen, die mit Fancygarn, mit Kammwolle, Alpaka und Mohair durchschossen sind. Bei dem gleichen Verhalten der Seide und Wolle gegen die Theerfarbstoffe und gegen Alizarin ist auch die Farbeprobe, die zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle, Seide und Baumwolle, ja selbst von Baumwolle und Leinenfaser mit Erfolg angewendet wird, im vorliegenden Falle nicht zu benutzen.

In solchen Fällen wende ich folgendes Mittel an, das mit äusserst geringen Gewichtsmengen der zu prüfenden Gespinnstfasern, der Garne oder des Gewebes überraschend zuverlässige Resultate giebt. Es beruht darauf, dass Wollfaser,

sowohl die Schafwolle als auch das unter dem Namen Kaschmirwolle technisch verwendete wollige Flaumenhaar der Ziegen, ferner das Mohair, die Alpakawolle und die Vicognewolle — als Rohstoff, im versponnenen oder im verwebten Zustande — durch Kochen in reiner (völlig schwefelfreier) Kali- oder Natronlauge gelöst, eine Flüssigkeit geben, die Alkalisulfuret und Sulfhydrat enthält, welche Nitroprussidnatrium durch die bekannte prächtig violette Färbung anzeigt. Seide — Rohseide, gezwirnte Seide, entschälte Seide, Flockseide und gesponnene Florettseide — giebt, als schwefelfreie Substanz, beim Kochen mit Alkalilauge, eine Flüssigkeit, in welcher Nitroprussidnatriumlösung keine Veränderung hervorruft.

Nach diesem Verfahren gelingt es bei Anwendung eines Stückchens seidenen Gewebes von 0,5 Quadratcentimeter die Abwesenheit oder Gegenwart von Woll- oder Haarfaser nachzuweisen. Am besten ist es, den zu untersuchenden Stoff (wozu dem Gewichte nach 0,1 Grm. völlig ausreicht) durch Kochen mit etwa 5—10 C.C. Kalilauge zu lösen, die Lösung mit destillirtem Wasser bis auf 100 C.C. zu bringen und von dieser Flüssigkeit ungefähr 1 C.C. mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium zu prüfen. Tritt keine violette Färbung der Flüssigkeit ein, so weiss man sicher, dass keine Wolle der Seide beigemischt war. Behufs der Controle ist es anzurathen, der unverändert gebliebenen Flüssigkeit einige Tropfen einer vorräthig gehaltenen Woll-lösung zuzusetzen, wo dann die violette Färbung sofort eintreten wird.

---

3) Als graphitartiges Bor

haben F. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville (Compt. rend. t. **64**, p. 19) eine Varietät dieses Körpers beschrieben, die in hexagonalen, blasskupferrothen Blättchen krystallisirt. Sie erhielten dieselbe einigemal bei der Bereitung von durchsichtigem Bor, aber stets nur in zu kleiner Menge, um sie einer genauen Prüfung unterwerfen zu können. Neuerdings haben sie gefunden, dass dieser Körper kein reines Bor, sondern eine bestimmte Verbindung von Bor und Aluminium ist.

Sie erzeugt sich dann, wenn man bei der Darstellung von krystallisirtem Bor aus Borsäure, oder aus amorphen Bor mit Aluminium, keine zu hohe und andauernde Hitze verwendet. Löst man dann das Aluminium in verdünnter Salzsäure, so bleibt er gemengt mit krystallisirtem Bor zurück, von dem man ihn durch Abschlämmen leicht trennen kann. Ausserdem bildet er sich, wenn man geschmolzenes Aluminium in den Dampf von Chlorbor bringt.

Dieses Boraluminium krystallisirt in sehr dünnen, hexagonalen, blasskupferfarbenen Blättchen, die vollständigen Metallglanz besitzen. Die Form gehört nach den Beobachtungen von Miller in Cambridge in das monoklinische System. Selbst die dünnsten Blättchen sind undurchsichtig. Es verbrennt beim Rothglühen, läuft aber wie Stahl blau an In Chlorgas erhitzt, verbrennt es mit starkem Glanze zu Chloraluminium und Chlorbor. Es löst sich langsam in heisser, concentrirter Salzsäure; auch in einer heissen Natronlauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung. In starker Salpetersäure löst es sich leicht.

Fällt man diese Lösung durch kohlensaures Ammoniak, so scheidet sich keine reine Thonerde, sondern ein basisch borsaures Salz aus. Aus diesem Niederschlage wurde bei der Analyse die Borsäure durch Behandlung mit Flusssäure und dann mit Schwefelsäure entfernt. Aus den Analysen berechnete sich die Formel $AlBo_2$.

	Gef.			Ber.
Aluminium .	54,02	54,91	Al	55,46
Bor	45,98	45,09	Bo_2	44,54
	100,00	100,00		100,00

XIX.

Untersuchungen über die Ursache der Brüchigkeit der Knochen bei Rindvieh.

Von

Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Es ist bekannt, dass die Knochen bei einer eigenen, als Knochenbrüchigkeit bezeichneten Krankheit alle Elasticität verlieren, und so spröde und brüchig werden, dass sie oft bei der geringsten Bewegung des Thieres brechen. Das Auftreten dieser Krankheit, die mir am bezeichnendsten mit Knochensprödigkeit bezeichnet erscheint, in einzelnen Bezirken Böhmens während der letzten futterarmen Jahre, gab mir Gelegenheit, Knochen von an genannter Krankheit zu Grunde gegangenen Rindern mir zu verschaffen, um sie einer chemischen Untersuchung unterziehen zu können. Es erschien mir diess interessant, weil man über die Ursachen der Sprödigkeit der Knochen bei Rindern einer mir mit der Natur des spröden Knochen unverträglich erscheinenden Ansicht ganz allgemein huldigt.

Die Untersuchungsobjecte, welche ich benützte, waren zwei Schienbeinknochen. Unter dem Mikroskope untersucht, zeigte sich kein Unterschied von den gesunden Knochen. Sonst zeichneten sich diese Knochen aber durch *ungemeine Sprödigkeit* aus.

Um eine möglichst mittlere Probe zu erhalten, wurden mittelst einer Säge, etwa 3 Zoll unterhalb der Kniescheibe, ringförmig Einschnitte gemacht und zwar so tief, dass das Mark noch von einer dünnen Hülle umgeben blieb. Das Sägen musste langsam und mit geringer Kraftanwendung geschehen, um ein feines Pulver zu erhalten, denn bei einem nur etwas grösseren Drucke erhielt man wegen der ungemein grossen Sprödigkeit der Knochen lauter flache, schiefrige Bruchtheile.

Untersuchungs-Resultate.

Schienbein vom kranken Thiere No. I *):

	im natürlichen Zustande	im wasserfreien Zustande
Wasser	12,247	—
Mineralstoffe	59,724	68,060
Organische Stoffe . .	28,029	31,940
	100,000	100,000

Eine eingehende Analyse ergab in 100 Gewichtstheilen:

Wasser	12,247	—
Phosphorsauren Kalk ($3CaO.PO_5$) . .	49,989	56,965
Phosphorsaure Magnesia ($3MgO.PO_5$) .	1,229	1,400
Kohlensauren Kalk, Kohlensaure Magnesia	8,506	9,694
Stickstoffhaltige organische Substanz, Fett	28,029	31,941
	100,000	100,000

Stickstoffsbestimmungen wurden 4 vorgenommen; es ergab sich in 100 Gewichtstheilen Stickstoff:

	ungetrocknet
I.	2,557
II.	2,582
III.	2,781
IV.	2,582

Die lufttrockenen Knochen enthielten demnach 2,625 p.C. Stickstoff, was einem Stickstoffgehalte von 2,982 in den wasserfreien Knochen entspricht. Fluor wurde keines nachgewiesen.

Schienbein vom kranken Thier Nr. II (nach eigener Analyse) 100 Gewichtstheile enthielten:

	im natürlichen Zustande	wasserfrei
Wasser	5,856	—
Organische Substanz . .	29,142	30,954
Mineralstoffe . . .	65,002	69,046
	100,000	100,000

Wasser	5,856	—
Phosphorsaure Kalkerde	55,028	58,450
Phosphorsaure Magnesia	1,343	1,423
Latus	62,227	59,873

*) Analysirt von Herrn Belohoubek.

Transport	62,227	59,873
Kohlensaure Kalkerde	7,507	7,975
Kohlensaure Magnesia	0,870	0,924
Stickstoffhaltige organische Stoffe . . .	27,276	28,973
Fett	1,866	1,971
Alkalisalze und Verlust	0,254	0,284
	100,000	100,000

100 Gewichtstheile der lufttrockenen Knochen enthielten Stickstoff:

I.	Probe	2,660
II.	„	2,600
III.	„	2,660

Demnach im Mittel ein Stickstoffgehalt von 2,640 in den lufttrockenen und von 2,871 in den wasserfreien Knochen. Fluor wurde keines nachgewiesen.

Es erscheint nun weiter vorerst nöthig, uns die Zusammensetzung der Knochen von gesunden Rindern zu versinnlichen, um sie dann mit jener der vorbemerkten Knochen von knochenkranken Thieren vergleichen zu können. Bei dem Mangel an solchen vollständigen Analysen mussten erst dieselben durchgeführt werden. Sie finden sich nebst den Analysen der kranken Knochen in folgender Zusammenstellung:

Es enthielten 100 Gewichtstheile im wasserfreien Zustande:

	Spröde Knochen		Gesunde Knochen			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Kranke Knochen		Schienbeinknochen eines Rindes	Knochen vom Rinde	Knochen vom Rinde	Schienbeinknochen eines 4½jährigen Ochsen
Phosphorsaure Kalkerde .	56,965	58,450	58,252	54,991	55,461	55,886
Phosphorsaure Magnesia .	1,400	1,423	Spur	0,401	Spur	1,011
Kohlensaure Kalkerde .	9,694	7,975	10,100	9,909	8,427	5,033
Kohlensaure Magnesia .		0,924	0,865			1,273
Organische stickstoffhaltige Substanz *) . . .	29,958	28,973	30,219	33,615	36,112	35,797
Fett	1,983	1,971	0,501	0,501		0,124
Alkalisalze und Verlust .	—	0,284	0,063	0,583	—	0,876
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
*) Mit Stickstoff . . .	2,982	2,871	?	4,091	5,400	4,073

Die Mittheilung und Begründung der eingeschlagenen Untersuchungsmethode so wie den Nachweis, dass der bei Knochenanalysen als *„freier Kalk“* angeführte Kalk in den ursprünglichen Knochen als kohlensaurer Kalk vorhanden und dass man bei der Bestimmung der organischen Substanz fehlerhaft vorgegangen war, behalte ich mir für einen anderen Ort vor.

Was nun die zu machenden Folgerungen aus den obigen Analysen der spröden und gesunden Knochen anbelangt, so tritt schon in dem Verhältniss der organischen Bestandtheile der Knochen eine Verschiedenheit hervor, denn es enthielten 100 Gewichtstheile:

	Spröde Knochen		Gesunde Knochen			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Organische Stoffe .	31,941	30,944	30,720	34,116	36,112	35,921
Mineralstoffe . . .	68,059	69,056	69,280	65,884	63,888	64,079

Das Verhältniss der organischen Substanz zur unorganischen ist im Mittel:

bei den spröden Knochen 31,442 : 68,585
bei den gesunden „ 34,217 : 65,783.

Die spröden Knochen enthielten demnach, ganz entgegengesetzt der allgemein herrschenden Ansicht, durchaus nicht weniger, sondern sogar etwas mehr an mineralischen Stoffen, als die gesunden.

Wenn auch immerhin der Gehalt an organischen Stoffen in den spröden Knochen nicht viel geringer ist, als der in den gesunden, so zeigt sich doch ein um so bedeutenderer Unterschied in dem Stickstoffgehalte.

Es enthielten 100 Gewichtstheile:

	Spröde Knochen		Gesunde Knochen		
	I.	II.	IV.	V.	VI.
Stickstoff .	2,982	2,871	4,191	5,400	4,073

Und somit der mittlere Stickstoffgehalt:

der spröden Knochen 2,926
der gesunden Knochen 4,554

Der Unterschied in dem Stickstoffgehalte der spröden und gesunden Knochen ist ersichtlich, also in der That ein sehr bedeutender. Ob bei den kranken Knochen, die von an-

deren Chemikern untersucht wurden, diess auch der Fall war, ist nicht bekannt, da mit Ausnahme einer Analyse, welche Grouven mittheilt*), nie eine Stickstoffbestimmung vorgenommen wurde. Und doch ist ohne Zweifel gerade die Bestimmung von diesem Stoffe, von der allergrössten Wichtigkeit, um über die Ursache der Knochensprödigkeit zu entscheiden.

Nimmt man den Stickstoffgehalt des Leims aus Rindsknochen gewonnen nach Fremy mit 17,9 p.C. an, so würden nach dem gefundenen Stickstoff enthalten:

die spröden Knochen 16,346 Leim gebende Substanz
die gesunden „ 25,441 „ „ „

Nach Abzug von Fett beträgt aber die organische Substanz im Mittel:

bei den spröden Knochen 27,487
bei den gesunden „ 32,968.

Berechnet man demnach aus dem gefundenen Stickstoffgehalte die leimgebende Substanz in den spröden Knochen, so erhält man natürlich einen viel geringeren Gehalt an dieser als in den gesunden, wobei aber zu beachten ist, dass, wie ersichtlich, die Menge der leimgebenden Substanz bei den gesunden Knochen berechnet aus dem gefundenen Stickstoffgehalte auch nicht mit der Menge derselben, die sich ergiebt, wenn man von dem durch Verbrennung gefundenen Gesammtgehalt an organischen Stoffen den Fettgehalt in Abzug bringt, welchen Rest man als die Menge der leimgebenden Substanz anzusehen pflegt, übereinstimmt, wenn auch viel besser als bei dei den spröden Knochen.

Nach obigem Stickstoffgehalte der Leim gebenden Substanz würden enthalten 100 Gewichtstheile der organischen Substanz nach Abzug von Fett:

bei den spröden Knochen 10,644 Stickstoff,
bei den gesunden „ 13,813 „

Zur Ergänzung dieser Betrachtungen muss noch beigefügt werden, dass sowohl auf Glutin wie auch das stickstoffärmere Chondrin direct mit Essigsäure, Alaun und Queck-

*) I. Bericht aus Salzmünde S. 212.

silberchlorid geprüft wurde. Ich erhielt in der Leimlösung, bereitet aus gesunden Knochen, mit Gerbsäure einen sehr starken Niederschlag, desgleichen mit Quecksilberchlorid, aber keinen Niederschlag mit Essigsäure und Alaun. In der Leimlösung, bereitet aus einer gleichen Menge spröder Knochen hingegen mit Gerbsäure und Quecksilberchlorid einen viel geringeren Niederschlag, mit Alaun und Essigsäure keinen.

Während die Leimlösung aus den gesunden Knochen sehr schleimig war, und ein kaum wägbarer Rückstand an organischer Substanz blieb, war die Leimlösung aus den spröden Knochen sichtlich weniger schleimig und es blieb ein ungleich grösserer Rückstand an organischer Substanz.

Die Thatsache, dass die spröden Knochen viel weniger Stickstoff als die gesunden enthalten, kann nun durch zweierlei Ursachen erklärt werden. Entweder enthalten die spröden Knochen weniger Glutin gebende Substanz oder eine stickstoffärmere Substanz als Glutin. Die Bildung solcher Substanzen erscheint bei einem krankhaften Process immerhin möglich. So ist es nachgewiesen, dass in den Knochen noch vor Ablagerung der mineralischen Substanzen, also im Fötusalter, ferner bei gewissen krankhaften Processen, eine andere Leim gebende Substanz, Chondrogen sich bildet, die nur 14,47 p.C. Stickstoff enthält und den Knorpelleim (Chondrin) liefert.

Nach den mitgetheilten Untersuchungsresultaten erscheint es aber am wahrscheinlichsten, dass die spröden Knochen weniger Glutin gebende Substanz enthalten, als die gesunden.

Da nun die den normalen Knochen eigenthümliche Elasticität eben auf einem gewissen Gehalte an Leim gebender Substanz beruht und ein geringerer Gehalt derselben bei den vorliegenden spröden Knochen direct und indirect nachgewiesen wurde, so dürfte wohl eine Sprödigkeit von Knochen zunächst in einem Mangel an Leim gebender Substanz und nicht, wie man diess allgemein annimmt, in einem Mangel an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke zu suchen sein.

Wenn dem entgegen die anderweitigen Analysen von an sogenannter Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen Thieren einen Mangel an Knochenerde nachweisen, so müssen

wir uns da vorerst die Frage stellen, ob die betreffenden Thiere auch in der That der Knochenbrüchigkeit erlegen sind und nicht etwa anderen Knochenkrankheiten, wie Knochenerweichung oder Beinfras, wo allerdings ein Schwinden der Knochenerdsalze eintritt.

Schlossberger fand in einem solchen erweichten Knochen nur 28 p.C. an Knochenerde, wo der Gehalt bei normalen Knochen wohl das doppelte beträgt. Noch deutlicher sieht man diess an einer Analyse, welche von der Versuchsstation „Dahme“ geliefert wurde, sie bezog sich auf den Beckenknochen einer an Knochenerweichung zu Grunde gegangenen Kuh.

In 100 Theilen trockenen kranken Knochens waren enthalten:

Flüssiges Fett	49,5
Leimsubstanz	26,8
Phosphorsaurer Kalk	20,2
Kohlensaurer Kalk	3,4
Andere Mineralsubstanzen . .	0,1
	100,0

Das ganze Gewebe zeigte sich porös und locker, die kleinen Hohlräume und Kanäle waren stark erweitert und so mit flüssigem Oel angefüllt, dass dasselbe beim Trocknen kleiner Stückchen zum Theile ausfloss. Die äussere Rinde war noch ziemlich fest, die Knochenmasse im Innern aber bröcklich und zum Theil schon zusammenhanglos, wobei ich an die mitgetheilten Eigenschaften des von mir untersuchten spröden Knochen erinnern muss, woraus sich wohl deutlich ergiebt, dass nicht nur in chemischer Beziehung, sondern auch schon in den Structurverhältnissen der erweichten und spröden Knochen ein bedeutender Unterschied herrscht.

Es muss ferner hervorgehoben werden, dass Weber, v. Bibra, Lehmann und Gohren geneigt sind, anzunehmen, dass in kranken Knochen (an welcher Krankheit!) die Phosphorsäure an die Kalkerde nach der Formel $8CaO,3PO_5$ gebunden sei. Ich fand hingegen, dass in den untersuchten spröden Knochen die Phosphorsäure an Kalkerde nach der Formel $3CaO,PO_5$ gebunden ist, also wie in den normalen Knochen, denn nach dieser Formel stimmt der gefundene

Phosphorsäure- und Kalkgehalt so vollkommen, wie er nicht wohl besser stimmen kann.

Knochen No. I.

Es wurde Phosphorsäure gefunden	25,714
Es sollte nach der gefundenen Kalkmenge nach der Formel $3CaO,PO_5$ dieselbe betragen	26,093
Unterschied	0,379

Knochen No. II.

Es wurde Phosphorsäure gefunden	26,925
Es sollte nach der gefundenen Kalkmenge nach der Formel $3CaO,PO_5$ dieselbe betragen	26,649
Unterschied	0,276

Vergleicht man den Fettgehalt der untersuchten spröden Knochen (1,983 p.C.), so ist dieser verschwindend gering gegen den Fettgehalt des erweichten Knochens, der in Dahme untersucht wurde, 49,5 p.C. betragend. Diese abnorme Fettbildung scheint charakteristisch für die Knochenweiche zu sein.

Fassen wir nun die mitgetheilten Thatsachen und die daran geknüpften Schlüsse nochmals in Kürze zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Der Hauptunterschied zwischen spröden und gesunden Knochen liegt, was die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile anbelangt, in einem viel geringern Stickstoffgehalte bei den spröden Knochen, und die Ursache der Sprödigkeit der Knochen scheint in einem Mangel an Glutin gebender Substanz zu liegen. Dass man allgemein die Ursache in einem Mangel an Kalksalzen sucht, hat wohl darin seine Begründung, dass man Knochensprödigkeit mit anderen Knochenkrankheiten verwechselte, bei denen allerdings ein Mangel an diesen Salzen eintritt.

2) Die phosphorsaure Kalkerde ist nach demselben Verhältniss wie bei gesunden Knochen zusammengesetzt.

3) Nach diesen Untersuchungen ist man wohl sehr im Irrthum, wenn man durch phosphorsäurereiche Nährmittel, z. B. gradezu Knochenmehl, den Mangel in dem Gehalte an Knochenerde (phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde) in den Knochen des Thieres wieder auszugleichen sucht. Gerade proteïnreiche Nährstoffe wären angezeigter, wenn überhaupt

noch keine Desorganisation eingetreten ist, wo dann wohl jedes Mittel schon zu spät sein dürfte, überhaupt gutes Futter in entsprechender Menge, denn nur der Mangel an diesem ist ohne Zweifel die veranlassende Ursache dieser Knochenkrankheit.

XX.

Ueber den Bitterstoff des Hopfens und die Mittel denselben zu beseitigen.

Von

Johann Carl Leuchs in Nürnberg.

Bereits vor 47 Jahren *) habe ich durch Versuche nachgewiesen, dass der Bitterstoff der isländischen Flechte zerstört wird:

1) durch *längeres Stehen* des Absudes derselben und namentlich, wenn derselbe schimmelt;

2) durch Ablöschen *glühender Kohlen* oder *glühenden Eisens* in demselben.

Es schien mir nützlich, diese Versuche in Hinsicht des Bitterstoffes des Hopfens zu wiederholen, und zugleich die *Ursache der Entbitterung* auszumitteln. Bis jetzt liegen über denselben keine andern Beobachtungen vor, als die ebenfalls von mir gemachten, dass

1) die *Weingährung nicht verzögert* **), (die Hopfendolden befördern und erregen sie);

2) dass in einer Traubenzuckerlösung, deren Gährung durch Hopfendolden eingeleitet wurde, der bittere Geschmack verschwindet, wenn sie in *Essiggährung übergeht* ***). Desgleichen bei Zugabe von *Mandelkleie.*

Der Bitterstoff des Hopfens löst sich nur schwer in kaltem, leichter in *kochendem Wasser,* woran wohl der Umstand schuld ist, dass er stets in Begleitung von Harz vorkommt, besonders

---

*) Leuchs, Handb. f. Fabrikanten. Nbg. (1819). Bd. 5, S. 192.

**) Leuchs, Weinkunde. 1. Aufl. 1828, 5. Aufl. 1863, S. 190.

***) Leuchs, Portfolio. Nbg. 1860. S. 61.

im Blüthenstaub. Das Harz ist übrigens in reinem Zustand nicht bitter.

Viermaliges Auskochen entfernte aus den zertheilten Dolden allen Bitterstoff*) Neunmaliges Uebergiessen mit kaltem Wasser liess aber immer noch etwas zurück, namentlich in den zusammenhängenden Blättchen. (Auch der Hopfen, welcher in der Brauerei gedient hat, enthält noch eine beträchtliche Menge bitterer Theile.)

Der bittere Absud wurde nun nachstehenden Einwirkungen unterworfen.

Holzkohle, frisch geglühte, aber erkaltet. Sie entbittert ihn erst nach einigen Tagen.

Glühendes Eisen, in ihm abgelöscht, entbittert ihn sehr schnell. *Glühende Holzkohle* schneller als erkaltete, aber weniger schnell als Eisen.

Mandelmilch, Mandelkleie entbittert nach mehreren Tagen. Schütteln mit *fettem Oel* wirkte nicht, ein Beweis, dass nicht den fetten Theilen der Mandeln die Wirkung zuzuschreiben ist.

Gewöhnlicher Essig machte den Bitterstoff nach einigen Tagen verschwinden.

Weinsteinsäure (wie sie im Handel vorkommt) ebenfalls. Sie entfärbte zugleich.

Citronensaft wirkte wie Essig, jedoch etwas langsamer.

Weingeist zog viel farbige Theile aus, entbitterte aber nicht. (Ueber Braunbierhefe färbte er sich dunkelbraun.)

Hopfenabsud allein verlor bei längerem Stehen an der Luft (bei 10—15° R.) den bittern Geschmack und bedeckte sich zugleich mit einem dünnen Anflug von Kahn (Schimmel).

Die Beobachtung, dass der bittere Geschmack des Hopfens während des Ueberganges weingeistiger Flüssigkeiten in Essig verschwindet, musste, da hierbei eine bedeutende Bindung von Sauerstoff stattfindet, zu dem Schluss führen, *dass die Ursache der Entbitterung in Sauerstoffentziehung (Entoxydi-*

*) Die geschmacklosen Blättchen erregten in Traubenzuckerlösung aber doch Weingährung, was von mir früher gemachte Beobachtung von der gährungserregenden durch Siedhitze (80°) nicht zerstört werdende Eigenschaft des Faserstoffs bestätigt (Portfolio S. 60).

rung) liege. Es empfohlen sich daher zu weiteren Versuchen *entsauerstoffende Körper*, namentlich

1) *Schweflige Säure* oder deren Salze, z. B. *unterschwefligsaures Natron.* (Erstere bildete Schwefelsäure, die mit Kreide gesättigt wurde.)

2) *Aldehyd* oder besser eine dasselbe entstehen machende Mischung von *Essigsäure*, *Weingeist* und *Wasser.*

3) *Ameisensäure* oder *ameisensaure Salze.*

In der That zerstörten all diese Körper den bittern Stoff des Hopfens und hierdurch ist nicht nur die Richtigkeit obiger Annahmen erwiesen, sondern auch die Wirksamkeit der oben als entbitternd befundenen Einwirkungen erklärt, denn sowohl bei längerem Stehen des Aufgusses oder Absudes muss in Folge statt findender Gährung oder Zersetzung Sauerstoffbindung stattfinden, als bei Ablöschen glühenden Eisens. Ebenso bei gewöhnlichem Essig, der stets noch Theile enthält, die in Essigsäure übergehen, also Sauerstoff binden; bei Citronensaft, der ebenfalls in mit Wasser verdünntem Zustand gährt.

Ein auf diese Beobachtungen gegründetes, sehr einfaches Verfahren, Braunbierhefe zu entbittern, behalte ich einer spätern Mittheilung vor.

XXI.

Analyse alterthümlicher Bronzeobjecte aus der Sammlung des böhmischen Museums.

Von

F. Stolba in Prag.

Der Mischung nach gehören die analysirten Bronzen in eine der drei folgenden Gruppen.

Gruppe I besteht im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn, denen sich unwesentliche Antheile anderer Stoffe anschliessen, welche in den Bestandtheilen ursprünglich vorhanden waren.

Gruppe II enthält neben Kupfer und Zinn auch noch Blei als wesentlichen Bestandtheil.

Gruppe III enthält neben Kupfer allein, oder neben Kupfer und Blei, oder neben Kupfer, Zinn und Blei auch Zink als wesentlichen Bestandtheil.

Zur Gruppe I gehört die antike Bronze, zur Gruppe II jene aus dem Zeitalter der Merovinger, zur Gruppe III jene einer noch späteren Zeit, der letzten des Heidenthums in Böhmen *).

Die Mehrzahl der von mir analysirten Objecte findet sich genau beschrieben und abgebildet in dem Werke des Prof. Wocel: Die Urzeit Böhmens 1. Hälfte, wesshalb ich auf dasselbe verweisen muss. Nur so viel kann hier bemerkt werden, dass die Mehrzahl der untersuchten Objecte sehr gefällige Formen besass und bezüglich der Ausführung auf eine sehr weit fortgeschrittene Kunstfertigkeit in jener fernen Zeit hinweist, selbst in dem Grade, dass man jetzt mit unseren Hilfsmitteln einzelne Objecte nicht vollendeter und geschmackvoller liefern könnte. Mit einer einzigen Ausnahme, wo ich nur Feilspäne in die Hände bekam, wurden nur solche Proben analysirt, die ich selbst von dem betreffenden Gegenstande mit der Laubsäge abgeschnitten und auch mechanisch aufs Beste gereinigt hatte.

Bei Anwendung von Feilspänen kann man sicher sein, dass an denselben Eisenbestandtheile haften, auch können bei Anwendung bereits in Gebrauch gewesener Feilen sehr leicht fremde Metalle hinzukommen.

In der beiliegenden Tabelle finden sich die Resultate der Analysen zusammengestellt, des Vergleiches wegen habe ich die von anderen Chemikern erhaltenen Resultate der Untersuchung ähnlicher Objecte beigesellt.

---

*) Diese Mischung wurde vom Prof. Wocel in seinen „Archäologischen Parallelen“ (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1853) zuerst aufgestellt und wird seitdem durch neue Funde und Erfahrungen immer mehr bestätigt.

Object und Fundort	Kupfer	Zinn	Blei	Eisen	Schwefel	Silber	Summa
1. *Paalstab mit zwei Oehren von Sobenic* (unicum) . .	94,50	4,69	—	0,14	Spur	0,65	99,98
2. *Paalstab mit einer Handhabe von Sobenic*	94,62	4,3	—	0,4	Spur	0,65	99,97
Paalstab von Jicinoves (analys. v. Havránek)	94,70	4,70	—	0,26	0,17	Arsen 0,14	—
Paalstab von Duban (Havránek)	92,40	5,20	—	0,42	0,33	Arsen 1,39	—
3. *Ring von Jinec*	90,04	8,57	0,45	0,37	Spur	—	99,43
Ring von Jinec (analys. v. Görgey) .	92,72	6,44	—	0,84	—	—	—
4. *Schwert von Roztok* . .	88,06	11,21	—	0,3	0,64	—	100,21
Dolch aus Dänemark (analys. v. Berzelius)	88,02	11,98	—	—	—	—	—
Schwert aus Dänemark (analys. v. Berzelius)	88,75	11,25	—	—	—	—	—
5. *Ring von Svobodné dvory*	91,80	7,73	—	Spur	Spur	—	99,53
Celt von Gresse in Frankreich (analys. v. Fresenius)	91,99	6,73	0,69	0,28	—	Nickel 0,31	—
Schwert von Jinec (analys. v. Liebig) . .	92,9	6,7	—	0,2	—	—	—
6. *Schwert von Zvolenoves Feilspäne*	88,74	8,37	1,48	1,07	0,34	—	100,00
Celt von Irland (analys. v. Phillips) .	90,68	7,43	1,28	—	—	—	—
7. *Ring von Tesenov* . . .	86,02	11,51	2,36	0,21	Spur	—	100,10
Celt von Irland (analys. v. Phillips) .	83,61	10,79	3,20	—	—	—	—
Ring von Meklenburg (analys. v. Santen) .	89,44	6,32	4,24	—	—	—	—
8. *Ring von Tuban*	72,49	10,55	36,61	0,35	Spur	—	100,00
Nadel von Molzen in Hannover (analys. v. Bodemann)	83,93	6,38	9,69	—	—	—	—
Schnalle von Lucy in Frankreich (analys. v. Girardin)	69,32	20,78	9,90	—	—	—	—

Object und Fundort	Kupfer	Zinn	Blei	Eisen	Schwefel	Silber	Summa
9. *Ring aus einem Grabe unter Okor*	83,64	10,66	5,47	0,23	Spur	—	100,00
Beschlag von einem Gefässe aus Meklenburg (analys. v. Santen) .	83,60	10,80	5,60	—	—	—	—
10. *Bronze von einem zerbrochenen Gefäss. Fundort?*	90,05	9,56	—	0,39	Spur	—	100,00
Ring von Raetzlingen in Hannover (anal. v. Bodemann)	89,97	9,61	0,42	—	—	—	—

Wie die vorliegenden Analysen nachweisen, gehören die von mir untersuchten Bronzeobjecte den ersten 2 Gruppen an, da dieselben kein Zink enthalten.

Ich werde binnen Kurzem diese Tabelle vervollständigen können, da einige Analysen noch nicht abgeschlossen sind.

Methode der Analyse.

Wo möglich, wurde zur Analyse eine Quantität von 2 bis 3 Grm. verwendet.

Das Metallstück wurde im Kolben oder einem bedeckten Becherglase mit mässig verdünnter Salpetersäure im Sandbade behandelt und diese Einwirkung einige Stunden länger, als zur vollständigen Zersetzung erforderlich, fortgesetzt, um das abgeschiedene Zinnoxyd vom Kupferoxyde vollständig zu scheiden.

Die verdünnte Flüssigkeit wurde in einen 250 C.C. fassenden Kolben filtrirt, das Zinnoxyd ausgesüsst, getrocknet und seiner Quantität nach bestimmt. Ein Theil desselben wurde auf seine Reinheit geprüft, um, wenn nöthig, an gewogenen Mengen des Restes kleine Mengen fremder Stoffe bestimmen zu können. Das Filtrat wurde mit Wasser bis zur 250 C.C. Marke nachgefüllt, und in *gemessenen Antheilen* zu den einzelnen Bestimmungen verwendet.

Bestimmung des Kupfers.

Ich bediente mich der Fällung des Kupfers im metallischen Zustande, weil sie, nach Fresenius ausgeführt, die genauesten Resultate liefert.

Zu dem Behufe werden 50 C.C. des Filtrats in einer Porcellanschale unter Zusatz einer genügenden Menge reiner Schwefelsäure so weit eingedampft, dass sich Dämpfe von Schwefelsäure zu bilden beginnen, um die Salpetersäure auszutreiben. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und von etwa zurückbleibendem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt. Das Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale gesammelt und das Kupfer mit reinem Zink ausgefällt in metallischem Zustande gewogen.

Kommt dabei Silber vor, so wird dasselbe neben dem Kupfer metallisch gefällt und die entsprechende Menge desselben später in Abzug gebracht. Das abfiltrirte schwefelsaure Bleioxyd kann zur quantitativen Bestimmung des Metalls dienen, doch ziehe ich die folgende Methode vor.

Bestimmung des Silbers, Bleis und Eisens.

Diese lässt sich zugleich ausführen und verwende ich hiezu 100 C.C.

Etwa vorhandenes Silber wird mit sehr verdünnter Salzsäure (wegen des Bleies) als Chlorid gefällt, und dieses dem Gewichte nach bestimmt.

Das Filtrat — eventuell die ursprüngliche Lösung — wird mit Ammoniak versetzt und einige Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen. Es fällt sich hierbei ein Gemenge von Bleioxyd-, Eisenoxyd- und etwas Kupferoxyd-Hydrat. Nach mässigem Aussüssen mit ammoniakalischem Wasser wird es in der genügenden Menge Salpetersäure gelöst, und nochmals mit Ammoniak gefällt, wodurch man alles Kupfer in Lösung erhält.

Der getrocknete Niederschlag wird sorgfältig vom Filter abgelöst, dieses im gewogenen Porcellantiegel bei möglichst niedriger Temperatur und unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure verascht, das Abgelöste zugefügt, geglüht und gewogen.

Man erhält so das Gewicht von Bleioxyd + Eisenoxyd.

Das gewogene Oxydgemenge wird mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung digerirt — in einen Kolben abgespült und mittelst Zink reducirt. Das Eisen bestimmt man mittelst titrirtem Chamaeleon, berechnet auf Oxyd, zieht vom Oxydgemenge ab und erfährt so das Gewicht des Bleioxydes.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Hiezu verwendet man 50 C.C. und fällt mittelst salpetersaurem Baryt. Bei sehr genauen Bestimmungen muss man den Niederschlag wegen seines Gehaltes an salpetersaurem Baryt mit essigsaurem Kupferoxyd und Essigsäure auskochen.

Die meiste Bronze enthält *kleine* Mengen von Nickel als zufälligen Bestandtheil, so dass eine genaue Bestimmung dieses Metalls für die Archaeologen ohne Bedeutung ist.

Sehr wichtig ist jedoch, dort, wo es in merklicher Menge vorhanden ist, die Bestimmung des Zinkes.

Ist dieses Metall vorhanden, so ist es am besten die Bestimmung des etwa vorhandenen Bleies mit jener des Kupfers, wie angegeben, zu verbinden, und 100 C.C. zur Bestimmung des Zinkes, Eisens, Silbers (eventuell Nickels) zu verwenden.

Man versetzt die 100 C.C. Flüssigkeit mit etwas Salzsäure, erhitzt sie in einem Kolben zum Kochen und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoffgas ein, bis zur Zerstörung der Salpetersäure. Man lässt endlich, während man noch Schwefelwasserstoffgas einleitet, erkalten, filtrirt das Schwefelkupfer ab, und hat im Filtrate Zink, Nickel, Eisen, welche Metalle in bekannter Art bestimmt und geschieden werden. Die Fällung des Kupfers als Sulfid bei Siedhitze bezweckt nicht allein eine bessere Scheidung von den anderen Metallen, sondern sie liefert auch das Sulfid in einer Form, wo es sich nicht so leicht oxydirt wie das kalt gefällte.

Untersuchung eines in einem heidnischen Grabhügel gefundenen Eisenringes.

Vor etwa einem Jahre wurde in einem heidnischen Grabhügel bei Teplitz ein theilweise sehr wohl erhaltener Eisen-

ring aufgefunden, und mir zur Untersuchung übergeben, um die *Art* des Eisens festzustellen.

Der Ring besteht aus einem 4 Mm. dicken Eisendrahte, der an zwei Enden Knöpfe bildet, die sich berühren. Die Rundung ist länglich oval, die grösste äussere Weite beträgt 70 Mm., die kleinste 63 Mm.; das Gewicht sehr nahe 20,7 Grm.

Die chemisch-physikalische Untersuchung ergab als Bestandtheil des Ringes Schmiedeeisen von schön fasriger Structur und lässt die egal bleibende Rundung darauf schliessen, dass der Draht durch ein Zieheisen gezogen wurde.

Merkwürdig ist der Umstand, dass der grössere Theil des Eisenringes vollkommen erhalten war. Als ich der Ursache nachforschte, ergab sich als Grund ein dünnes Häutchen von magnetischem Eisenoxyduloxyd.

Es lässt sich nicht sicher stellen, ob dieses Eisenoxyduloxyd, welches sich bekanntlich beim Glühen des Eisens bei Luftzutritt bildet, absichtlich zum Schutze des Eisenringes vor dem Rosten erzeugt war, in welchem Falle man schon damals ein sehr wirksames Mittel wider das Rosten gekannt hätte, oder ob es nur Zufall gewesen und endlich ob der Ring den Verbrennungsprocess der Leiche durchgemacht und dabei natürlich mit oxydirt wurde.

Sehr interessant bleibt es jedoch, dass der Ring über ein Jahrtausend in einem überraschend guten Zustande verblieb durch ein Mittel, welches erst in *neuester* Zeit aufkommt, da man Eisengegenstände, welche vor dem Rosten geschützt werden sollen, auf künstliche Art mit einer Rinde von Eisenoxyduloxyd überzieht.

Das Object fällt allem Anscheine nach in die Zeit der Slaven.

XXII.

Zur Bestimmung der Stickstoffkohle im Spodium.

Von

Franz Stolba in Prag.

Die beste Methode, den Stickstoffkohlen-Gehalt im Spodium zu bestimmen, beruht bekanntlich auf deren Abscheidung und Wägung; und es wird von derselben sehr häufig Gebrauch gemacht. Unangenehm und sehr zeitraubend ist jedoch hiebei der Umstand, dass man bei diesem Verfahren gezwungen ist, die Stickstoffkohle auf gewogenen Trockenfiltern zu sammeln und bis zum constant bleibenden Gewicht zu trocknen.

Da ich sehr häufig in die Lage komme, verschiedene Spodium-Analysen ausführen zu müssen, wurde von mir eine Abänderung des obigen Verfahrens versucht, welche es nicht nothwendig macht, gewogene Trockenfilter anwenden zu müssen, in Folge dessen viel rascher ausführbar ist und wie vergleichende Resultate gelehrt haben, ebenso genaue Resultate liefert, als die ursprüngliche Methode.

Das neuere Verfahren besteht nun im Folgenden: Je nachdem mehr oder weniger Stickstoffkohle vorhanden sein dürfte, worauf schon das äussere Ansehen der Probe hindeutet, werden 2 — 4 Grm. der feinzertheilten Probe bis zur vollständigen Lösung des Phosphates mit Salzsäure gekocht. Die abgeschiedene Stickstoffkohle wird sodann auf einem kleinen und glatten ungewogenen Filter sorgfältig gesammelt, vollständig ausgesüsst und hiebei schliesslich darauf hingewirkt, dass das Unlösliche in der Spitze des Filters sich anhäufe.

Nach beendigtem Abtropfen wird das Filter sorgfältig ausgebreitet und zunächst in mässiger Wärme getrocknet. Zum raschen Trocknen dient in diesem und in ähnlichen Fällen eine etwa einen Zoll dicke und sechs Zoll lange quadratische Platte von Gusseisen. Man erwärmt dieselbe mittelst einer entsprechenden Wärmequelle, bedeckt mit einer dünnen

Schicht Filtrirpapiers und legt das vorsichtig ausgebreitete Filter obenauf.

Das Trocknen geht auf diese Weise ungemein rasch vor sich, und kann diese Art zu trocknen auch bei anderen ähnlichen Gelegenheiten die besten Dienste leisten.

Nachdem Filter und Inhalt gehörig getrocknet sind, löst man die Stickstoffkohle mittelst einer Messerklinge vorsichtig und möglichst vollständig ab, und sammelt dieselbe in einem tarirten Platintiegel. In diesem wird die Stickstoffkohle bei 120° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, dann verbrannt und die zurückbleibenden Silicate gewogen.

Auf diese Weise hat man das Verhältniss ermittelt, in welchem im gegebenen Falle die reine Stickstoffkohle zu den Silicaten (Sand, Thon etc.) steht; denn zieht man von dem Gesammtgewichte das Gewicht der erhaltenen Silicate ab, so ergiebt sich jenes der reinen Stickstoffkohle.

Es handelt sich nur noch um die Ermittelung der Quantität der am Filter zurückgebliebenen Stickstoffkohle und der Silicate.

Es ist einleuchtend, dass man zur Bestimmung des am Filter haftenden Silicats, dasselbe nur zu veraschen, den Rückstand zu wägen und nach Abzug der Filterasche in Rechnung zu bringen braucht, um das Gesammtgewicht der Silicate kennen zu lernen.

Um aber auch das Gewicht der am Filter haftenden Stickstoffkohle bestimmen zu können, gehe ich von der Voraussetzung aus: „dass das Verhältniss der Gewichte von reiner Stickstoffkohle und Silicat, die man im Platintiegel sammelte, jenem der entsprechenden am Filter gebliebenen Substanzen gleiche.“

Hievon ausgehend lässt sich nun die Menge der am Filter gebliebenen Stickstoffkohle mittelst einer Proportion leicht ermitteln, wie sich am besten an einem Beispiele ergiebt.

2 Grm. Spodium ergaben nach entsprechender Behandlung 0,342 Grm. des bei 120° C. getrockneten Gemenges von Stickstoffkohle und Silicat. Dieses Gemenge hinterliess nach dem Veraschen 0,190 Grm. Silicat; also enthielt es auf 0,152 Grm. Stickstoffkohle 0,190 Grm. Silicat. Das veraschte

Filter hinterliess nach Abzug von 0,003 Grm. Filterasche 0,005 Grm. Silicat.

Es verhält sich nun 0,190 Grm. Silicat zu 0,152 Grm. Stickstoffkohle, gleich wie 0,005 Grm. Silicat zu x Stickstoffkohle, d. h.

0,190 : 0,152 = 0,005 : x und hieraus folgt

$$x = \frac{0,152 \times 0,005}{0,190} = 0,004 \text{ Grm. Stickstoffkohle.}$$

Es wurde demnach im Ganzen gefunden:

0,190 + 0,005 = 0,195 Grm. Silicat und

0,152 + 0,004 = 0,156 Grm. Stickstoffkohle, und diess macht in Procenten:

Stickstoffkohle 7,8 p.C. (genau wie bei Anwendung von Trockenfiltern bei einem Gegenversuche).

Silicate 9,75 p.C.

Bezüglich der praktischen Ausführung muss noch hinzugefügt werden, dass es am besten ist, nach dem Abwägen des nach der Verbrennung der Stickstoffkohle rückständigen Silicates, das Filter auf dem entsprechenden Platintiegeldeckel zu veraschen, da sich alsdann die wenigen Mgrm. Mehrgewicht sehr rasch ermitteln lassen.

Es handelt sich nur noch um eine Besprechung der obenerwähnten Voraussetzung, welche dem hier beschriebenen Verfahren zu Grunde liegt. Trifft die Annahme der Gleichheit des Verhältnisses zwischen den entsprechenden Antheilen auch in der That ein?

Um diese Frage beantworten zu können, genügt es, Analysen nach der von mir *soeben beschriebenen* Methode und dann nach der *gewöhnlichen* anzustellen und die gewonnenen Resultate *zu vergleichen*, und man wird so übereinstimmende Zahlen erhalten, dass sich ergiebt, diese Annahme komme der Wahrheit jedenfalls sehr nahe.

Man sollte zwar meinen, dass der schwerere Sand, Thon etc. tiefer in das Filter eindringen, mit der Stickstoffkohle ungleichmässig gemengt seien u. dgl.; allein dieser Umstand wird wieder dadurch ausgeglichen, dass das Filter zuerst mit der Stickstoffkohle in Berührung gelangt und dass diese am

selben hartnäckiger haftet. Zudem handelt es sich schliesslich um so kleine Zahlen, dass man auch im Falle sehr merklicher Differenzen in der Mischung keinen sehr bedeutenden Fehler begehen kann, da man aus dem *Grösseren* aufs *Kleinere* schliesst.

Um diese Methode auch dort mit Erfolg anwenden zu können, wo man es entweder mit einem ganz reinen Spodium zu thun hat, oder mit einem solchen, welches sehr wenig Silicate enthält, muss man beim Auflösen etwas Quarzmehl von gleicher Feinheit hinzufügen.

Auf die Beschaffenheit des Spodiums weiset übrigens, wenn es in Stückchen vorkommt, schon das blosse Ansehen, wenn es staubförmig ist, ein rasch ausführbarer Versuch oder die mikroskopische Prüfung hin.

Bei Anwendung von reinem Spodium, welches keine in Salzsäure unlöslichen Mineralstoffe enthält, kann man eine ungewogene Menge von Quarzmehl zusetzen, etwa 0,2 bis 0,3 Grm. und verfährt dann, wie bereits beschrieben worden, indem man hiebei die angegebenen Vorsichtsmassregeln beachtet.

Bei einem an Mineralstoffen armen Spodium muss man gewogene Mengen von Quarzmehl anwenden und hierauf sorgfältig in Rechnung, respective Abzug, bringen.

Es ist dieser Zusatz von Quarzmehl in diesem Falle deswegen besonders angezeigt, weil es ja immer genauer ist, aus einer merklichen Menge Silicats eine kleine Menge Stickstoffkohle zu berechnen als umgekehrt; auch ist es einleuchtend, dass, wenn am Filter nur kaum wägbare Mengen von Silicaten haften geblieben sind, man die Menge der Stickstoffkohle nur ungenau zu berechnen im Stande wäre.

Es ist bereits angegeben worden, dass das eben beschriebene Verfahren sehr übereinstimmende Resultate liefert, wenn man nur die angegebenen Vorsichtsmassregeln befolgt und mit Sorgfalt arbeitet. Auch der Zeitgewinn ist ein sehr bedeutender und es genügen, wenn Alles früher gehörig vorbereitet worden, zwei bis drei Stunden zu einer solchen Bestimmung.

Selbstverständlich lässt sich ein *ähnliches Bestimmungs-Verfahren* auch in *einigen anderen analogen Fällen* mit Vortheil anwenden.

XXIII.

Die quantitative Bestimmung des Bleis durch Fällung der Bleisalze mit Zink.

Von

Franz Stolba in Prag.

Die Reduction gewisser Metalle aus ihren Salzen durch Zink oder Cadmium auf nassem Wege bietet bekanntlich oft ein vortreffliches Mittel, die Quantität des betreffenden Metalles auf eine ebenso einfache als genaue Art bestimmen zu können.

Diess gab Veranlassung, in dieser Beziehung auch mit Bleisalzen Versuche anzustellen, obgleich wegen der so bedeutenden Oxydirbarkeit des Bleies zu erwarten stand, dass hier manche Schwierigkeit eintreten dürfte, die anderswo nicht vorkömmt.

Es wurden Versuche mit den verschiedensten löslichen und unlöslichen Bleisalzen und zwar in folgender Art angestellt.

Die betreffende Verbindung, welche selbstverständlich bei der Reduction ausser dem Metalle weiter nichts Unlösliches abscheiden darf, wurde in einem Platinschälchen mit einer genügenden Menge Wasser und etwas reiner Salzsäure versetzt, ein glattes Stückchen reinen Zinkes zugesetzt und im Wasserbade erwärmt.

Als solches diente einfach ein emailirter gusseiserner Topf, worin Wasser im Kochen erhalten wurde, und welcher mit einer passend gewählten Filtrirschale bedeckt war. Auf die Platinschale wurde ein Uhrglas gelegt.

Die Reduction des Bleisalzes beginnt sehr bald und das Zinkstück überzieht sich mit einem Bleimantel, der sich durch sanftes Drehen mittelst eines feinen Glasstäbchens leicht ablösen lässt.

Ein Theil des Bleies setzt sich am Boden und den Seitenwänden des Gefässes ab.

Um die Reduction zu befördern wird zum Ersatz der verbrauchten Salzsäure zeitweilig frische zugefügt, wozu man sich eines Glasröhrchens bedienen kann.

Die vollendete Abscheidung des Bleies verräth sich endlich daran, dass das vom Bleimantel abgelöste Zink längere Zeit blank bleibt. Jetzt wird die Platinschale aus dem Wasserbade gehoben, auf eine Glasplatte gestellt und etwas abkühlen gelassen. Gleichzeitig wird die Uhrschale abgenommen, nachdem selbe mittelst kalten Wassers in die Schale abgespritzt wurde.

Bleibt auch während des Erkaltens das Zink blank, so schreitet man zu einem Tüpfelversuch, indem man einen Tropfen der oberen klaren Flüssigkeit auf mit Schwefelwasserstoffwasser befeuchtetes Papier bringt, und beobachtet, ob keine Farbenveränderung eintritt.

Deutet auch dieser Versuch die vollendete Reduction an, so wird noch grösserer Sicherheit wegen etwa 1 C.C. der klaren Flüssigkeit in eine die gleiche Menge gesättigtes Schwefelwasserstoff-Wasser haltende Probirröhre gegossen, wobei ebenfalls nicht die geringste Braunfärbung eintreten darf.

Trat eine solche ein, so wurde der Inhalt der Eprouvette mit etwas Salzsäure bis zur gänzlichen Zersetzung des Schwefelbleies gekocht, das klare Filtrat dem Inhalte des Platinschälchens zugefügt und nochmals mit Zink digerirt, bis der gewünschte Zweck erreicht war. Alsdann wird das Zink mit einer Pinzette gefasst, von etwa anhaftendem Blei mittelst eines feinen Eisendrahtes oder Pinselchens befreit, und die Flüssigkeit vom Bodensatze vorsichtig abgegossen, was leichter als bei anderen Metallen gelingt, ohne dass Theilchen des Bleies folgen.

Der erhaltene Bleischwamm muss nun gehörig ausgesüsst werden. Diese nothwendige Aussüssung schliesst aber zwei Fehlerquellen ein. Einerseits kann leicht eine kleine Menge Blei vom Waschwasser aufgelöst werden, wodurch man Verlust erleiden würde, anderer Seits kann aber das zurückbleibende schwammige Metall bei unvollständiger Aus-

süssung leicht etwas Zinksalz zurückhalten, was wiederum ein zu hohes Resultat herbeiführt.

Es kommt demnach Alles darauf an, das Metall mit einem solchen Waschwasser gehörig auszusüssen, welches während der Einwirkung kein Blei löst. Diess hat anfänglich viele Schwierigkeiten, da sich hierzu destillirtes Wasser selbst dann nicht gebrauchen lässt, wenn es vorher gut ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet war, denn beim Auswaschen löste sich etwas Blei, wie die Braunfärbung der abgegossenen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Wasser deutlich nachwies.

Der gewünschte Zweck wurde jedoch vollkommen erreicht, als man zum Aussüssen klares frisches oder auch etwas abgestandenes Brunnenwasser zu verwenden suchte. Es ist zweckmässig, dasselbe vorher mit etwas Rothholztinctur und dann so lange mit Normalschwefelsäure zu versetzen, bis die an der rothen Färbung der Flüssigkeit kenntliche alkalische Reaction verschwindet, wobei die Flüssigkeit gelb wird. Diese Vorbereitung des Brunnenwassers ist namentlich dort räthlich, wo selbes ansehnliche Mengen kohlensaurer Salze enthält, welche aus den fast neutralen Zinksalzen, die bei der Reduction der Bleiverbindungen entstehen, basische Zinksalze niederschlagen, und somit einen Fehler herbeiführen könnten

Dieses vorbereitete Brunnenwasser wird in die Platinschale eingefüllt, nach dem Absetzen der etwa aufgewirbelten Bleitheilchen abgegossen, sogleich frisches nachgefüllt u. s. w. und diess im Ganzen etwa 5 — 6mal ohne Unterbrechung wiederholt, was erfahrungsgemäss zum vollständigen Aussüssen vollkommen ausreicht. Bei dem Umstande, dass das Brunnenwasser sehr vollständig abgegossen werden kann, übt die kleine Menge der im Brunnenwasser befindlichen fixen und demnach hier zurückbleibenden Stoffe auf die nachherige Bestimmung des Metalles keinen nachweisbaren Einfluss aus.

Der gewaschene Bleischwamm wird zunächst in demselben Wasserbade getrocknet, was ungemein rasch von Statten geht. Man bemerkt jedoch hierbei am Ansehen der Probe, dass sich dieselbe stark oxydirt.

Diese stattfindende Oxydation macht es nicht möglich, das Gewicht des Metalles durch einfache Wägung zu be-

stimmen, weil demselben wechselnde Mengen von Oxyd und Oxydhydrat beigemengt sind.

Liesse sich jedoch in dem Gemenge von Blei und Bleioxyd das Letztere seiner Menge nach leicht und genau bestimmen, so wäre hiemit natürlich der gewünschte Zweck erreicht. Eine ebenso bequeme als genaue Methode, welche dieses erlangen lässt, liegt in der alkalimetrischen Bestimmung desselben nach Fr. Mohr vor (siehe dessen Titrirmethode, 2. Aufl. pag. 103). Bei dieser wird das Bleioxyd in gemessener Normalsalpetersäure gelöst und so lange mit ebenfalls gemessenem normalkohlensauren Natron zurückgegangen, bis eben eine bleibende Trübung von kohlensaurem Bleioxyd eintritt, worauf man die verbrauchte Menge normalkohlensauren Natrons von den C.C. der Normalsalpetersäure in Abzug bringt, und die restirenden C.C. Normalsalpetersäure mit der Zahl 0,11146 multiplicirt, um die Menge des Bleioxydes zu erhalten.

Ich erhielt bei der Prüfung dieser Methode, wobei die Entstehung einer Trübung den Indicator abgiebt, die befriedigendsten Resultate.

Nur weiche ich insofern ab, als ich statt des normalkohlensauren Natrons Normalnatron verwende, da dasselbe ohnehin immer etwas Kohlensäure anzieht, und wende ferner so enge Büretten an, dass noch 0,02 C.C. abgelesen werden können. Diess ist desshalb nothwendig, weil zu folge des hohen Factors schon 0,05 C.C. Normalsalpetersäure 0,005573 Grm. Bleioxyds entsprechen, es demnach sehr auf gutes Ablesen ankömmt. Man kann übrigens bei Anwendung gewöhnlicher Büretten $^1/_5$ Normalflüssigkeiten anwenden, da auch bei solchen die Endreaction ausserordentlich deutlich ist.

Die quantitative Bestimmung des Bleies gestaltet sich nun wie folgt.

Das Platinschälchen enthält neben Blei kleinere Mengen von Bleioxyd und Bleioxydhydrat. Dieses Letztere verliert aber bekanntlich bei etwa 150° C. sein Wasser und wenn demnach das Platinschälchen einige Zeit auf 150—200° C. erhitzt wird, so hat man ein Gemenge von Blei und Bleioxyd vor sich, dessen Gewicht sich durch Wägung ergiebt.

Alsdann füllt man die Platinschale so weit mit destillirtem Wasser, als das Blei an die Seitenwände reicht, fügt etwa 2—4 C.C. Normalsalpetersäure zu, rührt mittelst eines Glasstäbchens um und reibt den Bleischwamm vorsichtig, um zu sehen, ob alles Oxyd gelöst worden.

Erscheint das Blei blank, was in etwa 2—3 Minuten der Fall ist, so giesst man die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas ab, wäscht mit Wasser nach und geht mit gleichwerthigem Aetznatron zurück bis zum Eintritt der Trübung.

Aus der Menge der verbrauchten Normalsäure berechnet man am *einfachsten die Menge Sauerstoff* durch Multiplication mit der Zahl 0,008, und zieht die so gefundene Menge von dem Gesammtgewichte des trockenen Rückstandes ab, denn derselbe besteht aus Blei und Bleioxyd, enthält demnach neben Blei nur Sauerstoff, dessen Quantität man nunmehr kennt. Welche Resultate nach dieser Methode erzielt werden können, zeigt die Zusammenstellung am Schlusse dieser Abhandlung.

Da man inzwischen bei diesen Bestimmungen schliesslich zur Massanalyse seine Zuflucht nehmen muss, so empfiehlt sich das Verfahren dort nicht, wo die Verbindung durch kohlensaures Ammoniak vollständig zerlegt werden kann, da man hier nach der Methode von Mohr dasselbe Resultate früher und bequemer erhält.

Es lassen sich jedoch sehr viele Bleisalze, bei denen das beschriebene Verfahren mit Vortheil anwendbar ist, mittelst kohlensaurem Ammoniak nicht zersetzen, und es ist desshalb die vorhergehende Reduction des Metalles hier von besonderem Vortheil.

Uebrigens ist einleuchtend, dass sich in dem erhaltenen Gemenge von Blei und Bleioxyd das Metall noch anders bestimmen lässt.

So kann man den noch nassen gewaschenen Bleischwamm in Normalsalpetersäure unter Erwärmen lösen, welche Auflösung bei dieser Verdünnung sehr rasch von Statten geht, und die erhaltene Lösung des Nitrats durch Eindampfen mit Schwefelsäure etc. in reines Sulfat verwandeln.

Auch lässt sich aus der erhaltenen Nitratlösung das Bleioxyd durch kohlen- oder oxalsaures Ammoniak fällen und theils gewichts- theils maassanalytisch bestimmen.

Diese vorbereitende Reduction des Bleies mittelst Zink bietet demnach, weil sehr oft anwendbar, ein Mittel dar, die Analyse vieler Bleisalze auf eine einfache und genaue Art ausführen zu können, so können z. B. viele organische Bleisalze in dieser Art analysirt werden, wodurch man die Verbrennung umgeht u. s. w.

Es wäre nunmehr nur bezüglich des zu verwendenden Zinkes Einiges zu bemerken. Sollte man sich kein Zink verschaffen können, welches in Säuren ohne Rückstand löslich ist, so müsste man zur Reduction gewogene Mengen dieses Metalles verwenden, das ungelöste Zink abermals wägen und für die gelöste Menge des Metalls die entsprechende Menge unlöslichen Rückstandes in Rechnung ziehen.

Dieser unlösliche Antheil wird durch einige besondere Versuche an etwa 5 Grm. des Metalls durch Behandeln mit *Salzsäure* genau so ermittelt wie hier beschrieben wurde, er besteht der Hauptmasse nach aus Blei mit Spuren anderer Metalle und unbedeutenden Mengen von *Kohlensplittern.*

Ich arbeitete theils mit chemisch reinem (selbst bereitetem) Metall, theils mit einem Zinke, welches per 1000 3 Theile Unlösliches zurückliess, die erhaltenen Resultate waren in beiden Fällen gleich befriedigend.

Mit Cadmium wurden bisher keine Versuche angestellt, doch dürfte dasselbe wenn nicht noch bessere ebenso gute Resultate liefern.

In der nachfolgenden Zusammenstellung führe ich zur Beurtheilung der zu erzielenden Genauigkeit mehrere Resultate an, das Aequivalent des Bleis setze ich mit Stass = 103,46, N = 14,04, S = 16,037, Cl = 35,46.

Gewicht des analysirten Bleisalzes	Gewicht des Gemenges von Blei und Bleioxyd	Verbrauchte Normal-salpetersäure	Daraus berechneter Sauerstoff	Resultat	
				Fund Grm.	Theorie Grm.
	Grm.	C.C.	Grm.	Blei in Grm.	
1. *Bleichlorid* 0,562 Grm.	0,4275	1,11	0,00888	0,4186	0,4185
2. *Bleichlorid* 0,011 Grm.	0,0112	0,28	0,00224	0,0089	0,0082
3. *Bleichlorid* 0,100 Grm.	0,078	0,4	0,0032	0,0748	0,07447
4. *Bleichlorid* 0,500 Grm.	0,379	0,78	0,00624	0,3727	0,3723
5. *Bleichlorid* 0,500 Grm.	0,378	0,6	0,0048	0,3732	0,3723
6. *Bleichlorid* 0,500 Grm.	0,379	0,8	0,0064	0,3726	0,3723
7. *Salpetersaures Bleioxyd* 1 Grm.	0,6455	2,35	0,0188	0,6267	0,6251
8. *Salpetersaures Bleioxyd* 0,4595 Grm.	0,2915	0,46	0,00368	0,2878	0,2872
9. *Salpetersaures Bleioxyd* 1 Grm.	0,641	1,8	0,0144	0,6266	0,6251
10. *Schwefelsaures Bleioxyd* 0,500 Grm.	0,3495	1	0,008	0,3415	0,3414
11. *Schwefelsaures Bleioxyd* 0,100 Grm.	0,0706	0,33	0,00264	0,0679	0,06829

Prag, den 26. Mai 1867.

XXIV.

Bestimmung des Wassergehaltes krystallisirter Kieselfluorverbindungen.

Von

Franz Stolba in Prag.

Bei der Analyse gewässerter Kieselfluorverbindungen machte ich wiederholt von der folgenden Methode der Wasserbestimmung Gebrauch.

Eine entsprechende Menge gebrannter Magnesia wird in einem bedeckten Platintiegel bei der höchsten Hitze des Bunsen'schen Brenners geglüht, und der Tiegel nach dem Erkalten genau gewogen. Man lässt nun vorsichtig, um jedes Stäuben zu verhüten, *an der Wand des Tiegels* so viel warmes Wasser zu der Magnesia fliessen, dass ein dicker Brei entsteht. Hierauf fügt man die genau gewogene Kieselfluorverbindung zu, und rührt mittelst eines starken Platindrahtes so lange um, bis eine gleichförmige Masse entstanden ist. Es ist darauf zu sehen, dass die Kieselfluorverbindung gelöst werde, wesshalb man erforderlichen Falles noch etwas Wasser zufügt. Die am Platindrahte haftenden Theilchen der Masse werden an den Wandungen des Tiegels sorgfältig abgestrichen und der Inhalt des bedeckten Platintiegels vorsichtig getrocknet.

Diess geschieht der Art am zweckmässigsten, dass man den vorgreifenden Theil des Tiegeldeckels mittelst eines in gleicher Höhe stehenden Flämmchens erhitzt. Hierbei findet die Erwärmung von oben statt und der Tiegelinhalt trocknet von oben nach unten fortschreitend allmählich aus, ohne dass man den geringsten Verlust erleidet.

Der trockene Tiegelinhalt wird einer allmählich gesteigerten Hitze ausgesetzt, welche zuletzt so hoch wird, als es die Flamme zulässt, wobei die Anwendung eines thönernen oder eisernen Kamins die besten Dienste leistet.

Wägt man den erkalteten Tiegel, so bieten die vorliegenden Daten das Mittel zur Berechnung des Wassergehaltes.

Das Mehrgewicht des Tiegels, welches sich ergiebt, wenn man den Betrag des blos Magnesia haltenden Tiegels, von dem auch mit dem Kieselfluormetall beschickten geglühten abzieht, entspricht dem Gewicht des wasserfreien Kieselfluormetalles, und da man das Gewicht des analysirten wasserhaltenden Kieselfluormetalles kennt, ist der Wassergehalt der Verbindung bestimmt.

So wog z. B. ein mit Magnesia beschickter Platintiegel 20,7315 Grm. und es wurden 0,247 Grm. krystallisirtes Kieselfluorkupfer in der beschriebenen Art der Analyse unterzogen. Der geglühte Tiegel sammt Inhalt wog hierauf 20,8895 Grm., das Mehrgewicht betrug demnach 0,158 Grm. als das Gewicht des wasserfreien Kieselfluorkupfers. Demnach entfallen 0,089 Grm. auf den Wassergehalt, was in Procenten 36,00 p.C. ausmacht.

Dieser Wassergehalt stimmt mit dem durch Analyse ermittelten Kupfer- und Kieselfluor-Gehalt vollkommen überein. Drei andere Versuche ergaben den Wassergehalt zu:

35,85 p.C.
35,87 p.C.
35,91 p.C.

Bezüglich des Kieselfluorkupfers, auf welches ich in einer eigenen Abhandlung demnächst zurückkommen werde, muss noch bemerkt werden, dass ich *entgegen* den vorliegenden Angaben nur Krystalle erhalten konnte, deren Wassergehalt der Formel $CuFl,SiFl_2 + 6^1/_2HO$ genau entsprach.

Was das Verhältniss zwischen Magnesia und Kieselfluormetall anbelangt, so muss wenigstens doppelt so viel Magnesia genommen werden, als zur Zersetzung der Verbindung erforderlich ist. Wie schon der Augenschein lehrt, wird nämlich das Kieselfluormetal durch die Magnesia zersetzt, es entsteht Fluormagnesia, Kieselerde, und das entsprechende Metalloxydhydrat im Gemenge mit überschüssiger Magnesia, und nur wenn letztere im Ueberschusse vorhanden ist, fällt die Bestimmung genau aus. In dem speciell erwähnten Falle z. B. geben $CuFl,SiFl_2 + xAq. + (3 + n)MgO = 3MgFl + CuO,HO + SiO_2 + nMgO$. Beim Glühen bleibt ein Gemenge von Fluormagnesia, Kupferoxyd, Magnesia und Kieselerde

zurück, welche letztere Stoffe vielleicht zum Theil Verbindungen eingehen.

Zufolge des stattfindenden chemischen Processes, wobei nur ein Austausch der Bestandtheile stattfindet, entspricht das Mehrgewicht des mit Magnesia beschickten Tiegels genau dem Gewichte des wasserfreien Kieselfluormetalls.

Nur in dem Falle, wenn das Kieselfluormetall bei der Zersetzung mit Magnesia und dem nachherigen Glühen eine andere Oxydationsstufe liefert oder liefern könnte als der Kieselfluorverbindung entspricht, z. B. Kieselfluoreisen, muss in dem geglühten gewogenen Tiegelinhalt das Oxyd in geeigneter Weise ermittelt und in Rechnung gezogen werden, so z. B. beim Kieselfluoreisen, indem man den Oxydulgehalt oder Oxydgehalt des mit Schwefelsäure behandelten Glührückstandes besonders ermittelt und in Rechnung zieht.

Die Bestimmungen mittelst Magnesia fallen nach meinen Erfahrungen äusserst befriedigend aus, und lassen in dieser Beziehung das gewöhnlich angewendete Bleioxyd weit hinter sich zurück.

In der That dürfte sich kaum ein anderer Stoff zu diesem Zwecke besser eignen, als die Magnesia, sie besitzt selbst vor dem in gleicher Art anwendbaren Aetzkalke manche Vorzüge. Wegen der Lockerheit der gewöhnlichen Magnesia muss man für die Analyse grösserer Mengen von Kieselfluormetall geräumige Tiegel anwenden.

Es ist selbstverständlich, dass man in gleicher Art auch Löslichkeitsbestimmungen etc. an wässerigen und geistigen Lösungen der Kieselfluormetalle ausführen kann, was ich ebenfalls wiederholt und mit dem besten Erfolge durchführte.

Prag, den 26. Mai 1867.

XXV.

Ueber einige Derivate von Benzoin.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de l'acad. de scien. de St. Pétersbourg t. XI.)

Wenn man 1 Theil Benzoin mit etwas mehr als seinem anderthalbfachen Gewichte rauchender, ungefähr bei + 8° C. gesättigter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre 7 bis 8 Stunden lang auf einer Temperatur von + 130° C. erhält, so wandelt es sich gänzlich in einen ölartigen auf der Säure schwimmenden Körper um, welcher auch beim Erkalten flüssig bleibt und im geschlossenen Rohre mit der Zeit nur allmählich, beim Oeffnen des Rohres aber sogleich zu einer blättrigen, gelblichen Masse gesteht. Schwächere Salzsäure bringt dieselbe Umwandlung hervor, bedarf aber dazu einer Temperatur von + 160 bis 170° C. und einer längeren Erhitzung. Mit schwächerer Säure erhielt ich zuweilen unter noch näher zu bestimmenden Bedingungen Körper anderer Art.

Beim Oeffnen des Rohres entweicht etwas salzsaures Gas, und die öl- oder butterartige Masse erfüllt sich mit Blasen; sie erstarrt endlich vollständig und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen findet man, dass ihr Gewicht dem des angewendeten Benzoins gleichkommt.

Dieses Product lässt sich leicht in drei Körper trennen; der eine ist ein weisser, schuppiger, in Alkohol und Aether schwer löslicher Körper, welchen man beim Vermischen des Products mit Aether und Auswaschen damit, vollkommen weiss und rein erhält. Viel Aether darf man nicht anwenden, denn die Schuppen sind zwar nur wenig, aber doch etwas löslich darin. Mischt man die ätherische Lösung mit Alkohol, destillirt den Aether ab und lässt den Rückstand erkalten, so erhält man noch eine Portion Schuppen, welche sich in kaltem Alkohol nur sehr wenig und in noch viel geringerer Menge als in kaltem Aether lösen. Man kann auch das Product der Einwirkung der Salzsäure auf das Benzoin direct mit Alkohol behandeln, allein dann erhält man nicht

immer sogleich Schuppen von weisser Farbe, und wenn dieselben einmal gelblich gefärbt sind, so gelingt es nicht immer leicht, sie durch Umkrystallisiren farblos zu erhalten.

Im Ganzen erhält man von den Schuppen ungefähr 28 p.C. oder etwas weniger als den dritten Theil des angewendeten Benzoins.

Die nach der Abscheidung der Schuppen rückständigen alkoholischen und ätherischen Lösungen haben eine gelbe Farbe und geben nach der Entfernung eines Theiles des Alkohols oder Aethers Krystalle von Benzil, deren Menge etwas weniger als die der Schuppen, und zwar ungefähr 26 p.C. beträgt. Der gegen 40 p.C. des angewendeten Benzoins betragende Rest bildet ein dickes, gelbes Oel, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist und sich in allen Verhältnissen mit Aether mischt.

Der schuppige Körper, den ich *Lepiden* nennen will, ist in Wasser unlöslich; von kochendem 94 p.C. Alkohol erfordert ein Theil desselben 170 Th. zu seiner Auflösung, aber beim Abkühlen und Stehen dieser Flüssigkeit über Nacht scheidet sich fast alles Aufgelöste wieder aus, so dass höchstens noch ein Theil auf 1000 Th. in der Auflösung bleibt, welche durch Vermischen mit Wasser nur schwach getrübt wird, ohne etwas auszuscheiden. Ist der Körper einmal in der entsprechenden Quantität Alkohol aufgelöst, so kann man die Auflösung so weit einkochen, dass auf 1 Th. desselben nur 76 Th. Alkohol bleiben, und erst dann beginnt die Ausscheidung von Krystallen.

Von Aether bedarf ein Theil Lepiden bei der gewöhnlichen Temperatur, von 17° C. ungefähr, 52 Theile zur Auflösung. Durch Kochen damit wird die Auflösung befördert und die Menge des sich auflösenden vermehrt; denn 1 Theil Lepiden löst sich schnell schon in 38 Theil kochenden Aethers.

Von kochender, krystallisirender Essigsäure bedarf 1 Th. Lepiden gegen 28 Theile zur Auflösung, aus welcher sich beim Abkühlen und 24stündigem Stehen fast alles wieder ausscheidet und nur ungefähr 1 Th. auf 500 Th. gelöst bleibt. In Benzol löst es sich in grosser Menge, 1 Th. in 8 Th. bei der gewöhnlichen Temperatur, und besonders schnell beim

Erwärmen, wobei sich 1 Th. Lepiden in weniger als 2 Th. Benzol auflöst, während die Auflösung in Alkohol und Essigsäure nur langsam erfolgt.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Lepiden in flachen Nadeln, welche entweder federartig oder zu breiten Blättern an einander gewachsen sind; die kleinen Krystalle, welche bei schnellem Erkalten durch Umschütteln der Lösung erhalten werden, zeigen unter dem Mikroskope alle die Form langer, sechsseitiger Tafeln. Aus Essigsäure krystallisirt es ähnlich wie aus Alkohol, nur erscheinen die Blätter grösser und dünner.

Beim Erhitzen bis auf + 175° C. verändert sich das Lepiden nicht, fängt aber bei dieser Temperatur an zu schmelzen und verwandelt sich in eine farblose Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch zu einer strahlig-blättrigen Masse erstarrt. Wenn es beim Schmelzen überhitzt worden ist, so krystallisirt es beim Erkalten nicht und erhärtet nur langsam zu einer durchsichtigen, harzartigen Masse, welche mit der Zeit weiss und undurchsichtig wird. Bei 220° C. bildet das Lepiden schon Dämpfe und in kleinen Mengen (von 10 Grm.) kann man es überdestilliren, ohne dass es sich verändert; sowohl das überdestillirte, als auch das nur überhitzte sind beide ihren Eigenschaften zufolge unverändertes Lepiden.

Alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung auf das Lepiden; selbst wenn man es mit festem Aetzkali bis zum Kochen erhitzt, wobei das Aetzkali schmilzt, verändert es sich nicht in seinen Eigenschaften und nimmt nur eine gelbe Farbe an, welche es beim Umkrystallisiren behält.

Die Analyse hat für das Lepiden die Formel $C_{28}H_{20}O$ ergeben:

0,696 gaben 2,300 CO_2 und 0,348 H_2O entsprechend 90,12 p.C. C. und 5,55 p.C. H.

0,458 gaben 1,514 CO_2 und 0,231 H_2O folglich 90,15 p.C. C und 5,60 p.C. H.

	Ber.	Gef.	
C_{28}	90,32	90,12	90,15
H_{20}	5,37	5,55	5,60
O	—	—	—

Trotz seiner Unempfindlichkeit gegen Aetzkali ist das Lepiden sehr empfindlich gegen oxydirende Körper. Ein erstes Oxydationsproduct erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure bei der gewöhnlichen Temperatur, wobei man die Säure nicht stärker als von 1,3 sp. Gew. und in solcher Menge nehmen muss, dass sie ungefähr 2 Linien hoch über den Krystallen des Lepidens steht. Nach einiger Zeit sieht man, dass die Krystalle das Ansehen glänzender Schuppen verlieren, und, indem sie trübe und gelblich von Farbe werden, sich in feine mikroskopische Nadeln verwandeln; eine Entwickelung rother Dämpfe ist dabei nicht bemerkbar, die Säure färbt sich aber etwas gelb; Umschütteln befördert die Umwandlung. Das Gewicht des erhaltenen Productes ist dem des angewendeten Lepidens entweder gleich, oder es beträgt nur wenig mehr. Wenn man das Product aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt, so erhält man es vollkommen weiss.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung desselben Productes, welches mehr geeignet ist für die Bereitung grösserer Mengen und kürzere Zeit erfordert, besteht in Folgendem: Man übergiesst einen Theil Lepiden mit 10 Theilen Essigsäure, erhitzt zum Kochen, wobei sich nicht alles Lepiden löst, und setzt der ziemlich flüssigen Masse ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 3 Th. krystallisirender Essigsäure zu*). Dabei findet eine Entwickelung rother Dämpfe und ein Aufwallen in der Flüssigkeit statt, und allmählich löst sich alles auf; setzt man nun noch etwas von der Säuremischung zu, so beginnt auf dem Boden des Gefässes die Ausscheidung grosser, nadelförmiger, schwach gelblicher Krystalle, und beim Erkalten erfüllt sich die ganze gelbgefärbte Flüssigkeit damit. Die Krystalle sind nicht leicht ganz weiss zu erhalten.

Bei vorsichtiger Einwirkung einer Auflösung von Chromsäure in Essigsäure auf eine heisse Lösung von Lepiden in

*) Die Anwendung der krystallisirenden Essigsäure als Verdünnungsmittel der Salpetersäure habe ich meinem Collegen Fritzsche entnommen, welcher damit bei seinen Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe gute Resultate erzielt hat.

Essigsäure, oder auf ein erhitztes Gemenge der beiden Körper, wobei man im letzten Falle mit dem Zusatze der Chromsäurelösung aufhören muss, sobald sich alles Lepiden gelöst hat, erhält man dieselben Nadeln; es gelingt aber nicht leicht, diese Operation vollkommen zu leiten, und gewöhnlich setzt man entweder zu viel oder zu wenig Chromsäure hinzu und erhält ein unreines Product.

In starker Salpetersäure löst sich das Lepiden und wandelt sich in einen eigenthümlichen Körper von harzartigem Ansehen um. Bei der Einwirkung einer grösseren Menge von Chromsäure auf Lepiden in Essigsäure (ungefähr 2 Th. Säure auf 1 Th. Lepiden) erhält man eine Auflösung, aus welcher sich beim Vermischen mit wenig Wasser behufs der Auflösung des ausgeschiedenen essigsauren Chromoxyds nichts ausscheidet; durch Zusetzen von mehr Wasser aber scheidet sich auch hier ein harziger Körper aus (ungefähr 6 Th. auf 10 Th. angewendetes Lepiden), welches sich leicht in Alkohol, Essigsäure und Aether löst, und aus den beiden letzten Lösungsmitteln in vierseitigen fast quadratischen Tafeln krystallisirt.

Der nadelförmige Körper ist in Wasser unlöslich und verhält sich gegen Aether fast ebenso; von kochendem 94 pctg. Alkohol erfordert 1 Th. 200 Th. zur Auflösung, aus welcher sich beim Erkalten und hinreichend langem Stehen fast alles wieder ausscheidet und nur sehr wenig aufgelöst bleibt. In Essigsäure löst er sich etwas leichter als das Lepiden, 1 Th. in 22 Th., nach dem Erkalten scheidet sich aber mit der Zeit fast alles Aufgelöste wieder aus. Die Krystalle aus Essigsäure sind gewöhnlich grösser als die aus Alkohol, ihre Form ist aber dieselbe, und zwar vierseitige Prismen. In Benzol sind die Nadeln leicht löslich. Der Körper beginnt bei + 220° C. zu schmelzen und bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim sofortigen Erkalten zu einer krystallinischen Masse von unveränderten Eigenschaften erstarrt; wird er aber bis zum anfangenden Sieden erhitzt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer gelben, harzartigen Masse, welche sich leicht in Aether und Alkohol löst. Beim Erkalten der kochenden alkoholischen oder beim Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man Krystalle, welche andere Eigenschaften besitzen

als die Nadeln. Beim Destilliren der Nadeln geht fast alles ohne Rückstand über, die letzten Portionen schwieriger als die ersten, und man erhält eine röthlichgelbe, harzartige Masse, welche sich leicht in kochendem Alkohol und Aether löst.

Der Analyse zufolge entspricht die Zusammensetzung der Nadeln der Formel $C_{28}H_{20}O_2$.

0,473 gaben 1,500 CO_2 und 0,230 H_2O entsprechend 86,48 p.C. C und 5,40 p.C. H.

0,460 gaben 1,460 CO_2 und 0,221 H_2O entsprechend 86,54 p.C. C und 5,33 p.C. H.

	Ber.	Gef.	
C_{28}	86,59	86,48	86,54
H_{20}	5,15	5,40	5,33
O_2	—	—	—

Der Körper ist also Oxylepiden. Die kochende Lösung dieses Körpers in Essigsäure färbt sich bei der Einwirkung von Zink nur schwach gelblich, und die ganze Quantität des aufgelösten Körpers verwandelt sich bald vollständig in Lepiden. Aus 100 Th. Oxylepidens erhält man 89 Th. Lepiden; Nebenproducte treten nicht auf.

Eine kochende alkoholische Kalilösung wirkt nur schwierig auf das Oxylepiden ein; kocht man aber 1 Th. Oxylepiden mit 16—20 Th. einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 10 Th. Alkohol bis ungefähr auf die Hälfte ein, so lösen sich alle Nadeln auf. Die bräunlichgelbe Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, und Wasser scheidet daraus einen krystallinischen Körper ab, welcher kein Oxylepiden mehr enthält.

Brom wirkt leicht auf das Lepiden ein. Uebergiesst man 1 Th. Lepiden mit 10 Th. Essigsäure, erhitzt zum Kochen und fügt nun in kleinen Mengen Brom hinzu, so löst sich nach einem hinreichenden Bromzusatze alles auf; setzt man noch etwas mehr Brom zu und nimmt das Gefäss vom Feuer, so erstarrt die noch sehr heisse Flüssigkeit augenblicklich gänzlich durch sich ausscheidende, flache, nadelförmige Krystalle.

Bringt man diese auf ein Filter und wäscht sie mit kaltem, Alkohol aus, so erhält man ein vollkommen weisses Product und zwar von 10 Th. Lepiden 13 Th. oder sogar etwas mehr.

Dieses Product ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol (1 Th. in 410 Th. 94 pctg. Alkohols). Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirt es in dünnen und schmalen langen Tafeln, welche zuweilen strahlenförmig zu Bündeln verwachsen sind.

Die Lösung des Körpers in kochender Essigsäure, wovon 1 Th. 66 Th. bedarf, erfüllt sich beim Erkalten gänzlich mit dünnen und schmalen glänzenden Blättchen, welche in ihrem Ansehen an die Benzoësäure erinnern und lose in der Flüssigkeit aufgestapelt sind, so dass nach dem Umschütteln ihre Menge sehr viel geringer erscheint als vorher.

In Aether löst sich der Körper zwar in nicht grosser Menge (1 Th. in 50 Th. kochenden Aethers), aber schnell, und beim Erkalten scheidet sich fast nichts aus; beim freiwilligen Verdampfen der ätherischen Lösung krystallisirt er in sehr dünnen, zuweilen gewundenen und gekrümmten Blättchen.

Beim Erhitzen fängt der Körper bei + 190° C. an zu schmelzen, wobei er ein wenig gelb wird; beim Erkalten erstarrt er entweder zu einer krystallinischen oder zu einer harzartigen Masse, je nach dem er nur bis zum Schmelzen erhitzt oder überhitzt worden war.

Der Analyse zufolge wird die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $C_{28}H_{18}Br_2O$ ausgedrückt.

0,370 gaben 0,860 CO_2 und 0,120 H_2O entsprechend 63,38 p.C. C und 3,60 H.

0,460 gaben 0,324 BrAg entsprechend 30 p.C. Br.

	Ber.	Gef.
C_{28}	63,39	63,38
H_{18}	3,39	3,60
Br_2	30,18	30,00
O	—	—

Der Körper ist also dibromirtes Lepiden. Gegen Salpetersäure verhält es sich vollkommen wie das Lepiden und giebt ein nadelförmiges Product, welches sowohl im äusseren Ansehen, als auch hinsichtlich seiner Löslichkeit dem Oxylepiden sehr nahe kommt.

Mit Fünffach-Chlorphosphor bildet das Lepiden bei schwachem Erwärmen eine röthliche Flüssigkeit, welche nach dem Auswaschen mit Wasser fest wird, sich leicht in Alkohol

und Aether löst und aus diesen Auflösungen sich in dünnen, langen Nadeln ausscheidet. Dieses Product konnte ich vorläufig keiner weiteren Untersuchung unterwerfen, weil mir die ganze dargestellte Menge zufällig verloren ging.

Mit dem dritten, ein gelbes dickflüssiges Oel bildenden Producte der Einwirkung der Salzsäure auf Benzoin bin ich bis jetzt noch zu keinem Resultate gelangt. Es versteht sich von selbst, dass ohne Untersuchung dieses Productes sich keine Gleichung als Ausdruck der Reaction bei der Umsetzung des Benzoins geben lässt; wenn man aber die Mengen der gebildeten Körper berücksichtigt, so ergiebt sich jedenfalls, dass bei der Bildung des Lepidens und Benzils aus dem Benzoin gleichzeitig ein Oxydations- und ein Desoxydationsprocess vor sich geht, oder ein Process der Wegnahme von Sauerstoff und Wasserstoff, und zwar von letzterem eines Moleküls mehr als der ausgetretene Sauerstoff zur Wasserbildung bedarf. Mir scheint die Verdoppelung der Benzoingruppe im Lepiden und die grosse Beständigkeit des letzteren nicht ohne Interesse zu sein.

XXVI.

Ueber das Verhalten des Toluols gegen Brom.

Von

F. Beilstein.

(Bullet. de l'acad. d. scien. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Wie bereits früher mitgetheilt *), zeigt das Toluol ein sehr verschiedenes Verhalten gegen *Chlor*, je nachdem man es in der Kälte oder in der Hitze der Wirkung dieses Gases aussetzt. Das *gechlorte Toluol* $C_6H_4Cl(CH_3)$ wird nur unter bestimmten Verhältnissen rein erhalten. Viel einfacher scheint die Wirkung des *Broms* auf *Toluol* zu verlaufen. Es wird hier leicht reines *Bromtoluol* **) gewonnen. Das dem *Chlorbenzyl* $C_6H_5(CH_2Cl)$ entsprechende *Brombenzyl* $C_6H_5(CH_2Br)$ ist bis

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 332.

) Fittig und Glinzer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **136, 301; Kekulé, daselbst **137**, 184 und 192.

jetzt nicht aus Toluol erhalten worden*). Es lag die Vermuthung nahe, dass sich die beiden Isomeren C_7H_7Br unter verschiedenen Verhältnissen aus *Toluol* würden darstellen lassen. Diese Vermuthung wird bestätigt durch die Beobachtung Fittig's**), dass sich bei der Behandlung des *Bromtoluols* mit Natrium, neben dem flüssigen *Ditolyl* $C_{14}H_{14}$, stets etwas von dem isomeren, krystallisirten *Dibenzyl* bildet. Es beweist diess zur Genüge, dass sich beim Behandeln des Toluols mit Brom, neben Bromtoluol, immer auch etwas Brombenzyl bildet. Es war daher vorauszusehen, dass bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol sich leicht Brombenzyl würde darstellen lassen. Ich habe diesen Versuch ausgeführt und dabei in der That die Bildung von Brombenzyl beobachtet. Indessen ist die Reaction weit davon entfernt, jene Schärfe der Resultate zu zeigen, die man bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol wahrnimmt. Trotz vielfacher Abänderung des Versuches lässt sich bei der Darstellung des Brombenzyls die Bildung einer grösseren oder kleineren Menge von Bromtoluol nicht vermeiden. Die Darstellung des Brombenzyls aus Toluol gelingt daher lange nicht so leicht, wie die des Chlorbenzyls.

Lässt man aber Brom, bei *Gegenwart von Jod*, auf Toluol einwirken, so bildet sich *nur* Bromtoluol, das, wie stets in diesen Fällen, durch eine geringe Menge einer Jodverbindung verunreinigt ist. Bei Gegenwart von Jod bildet sich, *selbst in der Siedehitze*, nur Bromtoluol, das so leicht von Brombenzyl frei erhalten werden kann. Die Anwesenheit von Brombenzyl im Product der Einwirkung von Brom auf Toluol verräth sich schon durch den die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch, der sich beim Rectificiren des Rohproductes entwickelt. Wie Fittig***) richtig bemerkt, reizt nur das nicht vollständig gereinigte Bromtoluol etwas zu Thränen. Dass Kekulé letzteres beobachtete†), rührt daher, dass sein Bromtoluol noch durch etwas Brombenzyl verunreinigt war.

*) Vgl. Kekulé, Lehrbuch d. org. Chemie **2**, 563.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139, 179.

***) Zeitschr. f. Chemie 1866, 116.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, 192.

XXVII.

Ueber die Constitution einzelner Anilinfarbstoffe.

Von

Justus Wolff.

Die Zusammensetzung des käuflichen Anilins findet man mittelst einfacher mathematischer Formeln genau aus der Bestimmung derjenigen Quantitäten, welche zwischen je 5 und 5° über 185 — 200° C. überdestilliren und haben häufige Analysen und Berechnungen derselben, vereint mit den Bestimmungen der daraus erhaltenen Quantitäten von Farbstoff folgende Resultate ergeben:

Dasjenige Anilin des Handels ist das beste zur Darstellung des Fuchsins, welches aus einem Aequivalente Anilin und zwei Aequivalenten Toluidin besteht, während mit Vortheil ein Gemisch von 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Toluidin für Blau angewandt wird.

Das Anilinroth ist nach den klassischen Arbeiten von A. W. Hofmann als ein Salz zu betrachten, dessen Basis, das Rosanilin, mit einem gleichen Aequivalente aller möglichen Säuren verbunden, immer dieselbe Nüance von Anilinroth giebt, während die Basis selbst weiss ist und in prachtvollen Oktaëdern krystallisirt, welche mit der Zeit an der Luft (durch Aufnahme einer Spur Kohlensäure) eine granatrothe Farbe annehmen.

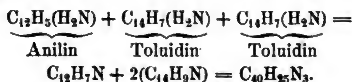
Die chemische Analyse des Rosanilins hat die empirische Formel ergeben:



$$C_{40}H_{19}N_3.$$

Unterwirft man das Rosanilin der trocknen Destillation, so erhält man unter den Destillationsproducten wieder Anilin und Toluidin und es müssen daher die Radicale dieser Amine im Rosanilin enthalten sein.

Nimmt man nun die Formel: $C_{40}H_{19}N_3$ und die Formel des käuflichen Anilins für Roth, so erhalten wir folgende Beziehungen:



$$\underbrace{C_{12}H_5(H_2N)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{14}H_7(H_2N)}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_{14}H_7(H_2N)}_{\text{Toluidin}} =$$

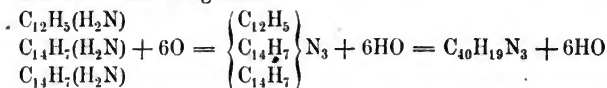
$$C_{12}H_7N + 2(C_{14}H_9N) = C_{40}H_{25}N_3.$$

Also enthält das käufliche Anilin für Roth nur 6 Aeq. Wasserstoff mehr, als das Rosanilin; wir können daher die Formel für Rosanilin folgendermassen spalten:

$$[C_{40}H_{19}N_3 = (C_{12}H_5 + C_{28}H_{14}]N_3 = [C_{12}H_5 + 2(C_{14}H_7)]N_3.$$

und es stimmt diese Formel mit der Erfahrung darin überein, dass man Derivate der Radicale Phenyl und Tolyl daraus erhält.

Das ideale Schema des Entstehungsprocesses des Rosanilins wäre daher folgendes:



$$\begin{matrix} C_{12}H_5(H_2N) \\ C_{14}H_7(H_2N) \\ C_{14}H_7(H_2N) \end{matrix} + 6O = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} N_3 + 6HO = C_{40}H_{19}N_3 + 6HO$$

und es wäre demnach das Rosanilin zu nennen: *Triazophenylditolyl.*

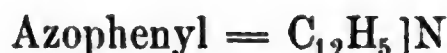
Nun ist es Coupier gelungen, aus chemisch reinem Toluidin eine reiche Ausbeute von Fuchsin zu erzeugen, welches bedeutend schöner und farbreicher, als das gewöhnliche Fuchsin ist. Die Basis dieses Fuchsins müsste daher die Formel haben:



$$[C_{14}H_7]N$$

und den Namen: Azotolyl.

Ebenso ist es mir gelungen, aus chemisch reinem Anilin (dargestellt aus Benzoësäure), mit dem Siedepunkte 183° C. mittelst Arsensäure zwar wenig, aber sehr reines, schönes und farbreiches Fuchsin zu erzielen, dessen Basis der Analogie nach:



$$\text{Azophenyl} = C_{12}H_5]N$$

sein müsste.

Wir hätten also drei fuchsinliefernde Basen:

1) Azophenyl $C_{12}H_5]N$

2) Triazophenylditolyl $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} N_3$

3) Azotolyl $C_{14}H_7]N.$

Das Azophenyl ist isomer mit dem Azobenzid.

Substituirt man im Anilin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines Radicals aus der Aethylreihe und oxydirt man

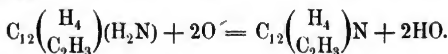
ein solches Anilin, so erhält man dadurch eine Basis, welche mit Säuren verbunden, einen blauen Farbstoff giebt.

So erhält man aus Methylanilin $= \left.\begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ \quad\ H \end{array}\right\} N$ durch Oxydation die Basis eines blauen Farbstoffs: $C_{14}H_7N$, welcher isomer mit Azotolyl, der Basis des Fuchsins, aus reinem Toluidin ist.

Das Schema des Farbebildungsprocesses wäre, wenn man die Formel $\left.\begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ \quad\ H \end{array}\right\} N$ für Methylanilin annähme: $\left.\begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ \quad\ H \end{array}\right\} N$ $+ 2O = C_{12}H_5N + C_2H_3O,HO$; da nach dieser Ansicht das Methyl ein extraradicales Wasserstoffatom ersetzt und analog den vorigen Processen gleich jenem oxydirt werden müsste.

Da nun aber bei diesem Oxydationsprocesse kein Methyloxydhydrat frei wird und da die extraradicalen Wasserstoffatome sich von den intraradicalen hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass die ersteren leichter durch Elimination, die letzteren durch Substitution zu deplaciren sind, so ist daraus ersichtlich, dass das Methyl kein extraradicales Wasserstoffatom substituirt, sondern ein intraradicales.

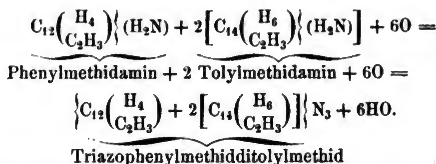
Das Schema des Processes stellt sich alsdann folgendermassen dar:



$$C_{12}\left(\begin{array}{c} H_4 \\ C_2H_3 \end{array}\right)(H_2N) + 2O = C_{12}\left(\begin{array}{c} H_4 \\ C_2H_3 \end{array}\right)N + 2HO.$$

Es ist daher das Methylanilin als ein Anilin zu betrachten, welches als Radical ein Phenyl enthält, in welchem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, und ich bezeichne diese Substitution dadurch, dass ich den Namen des Stammradicals voransetze und daran den des Substituenten füge, in welchem die letzte Silbe durch die Endung „id“ ersetzt ist, also ist darnach dieses Methylanilin zu nennen: *Phenylmethidamin* und die durch dessen Oxydation erhaltene Blaubase: *Azophenylmethid.*

Methylirt man käufliches hochsiedendes Anilin und oxydirt diess, so ist das Schema:



$$\underbrace{C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\C_2H_3\end{pmatrix}\Big\}(H_2N)}_{\text{Phenylmethidamin}} + 2\underbrace{\left[C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_2H_3\end{pmatrix}\Big\}(H_2N)\right]}_{\text{2 Tolylmethidamin}} + 6O =$$

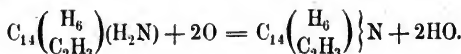
Phenylmethidamin + 2 Tolylmethidamin + 6O =

$$\underbrace{\Big\{C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\C_2H_3\end{pmatrix} + 2\left[C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_2H_3\end{pmatrix}\right]\Big\}N_3}_{\text{Triazophenylmethidditolylmethid}} + 6HO.$$

Triazophenylmethidditolylmethid

welches ebenfalls eine Blaubasis ist.

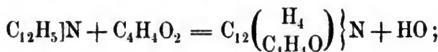
Durch Methyliren und nachheriges Oxydiren von reinem Toluidin erhält man ebenfalls eine Blaubasis das *Azotolylmethid*:



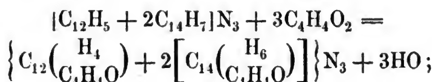
$$C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_2H_3\end{pmatrix}(H_2N) + 2O = C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_2H_3\end{pmatrix}\Big\}N + 2HO.$$

Ganz ähnliche Blaubasen erhält man durch Einwirkung der verschiedenen Aldehyde.

Auf die drei Sorten von Fuchsin:

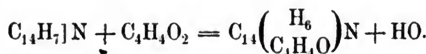


$$C_{12}H_5]N + C_4H_4O_2 = C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\C_4H_4O\end{pmatrix}\Big\}N + HO;$$



$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7]N_3 + 3C_4H_4O_2 =$$

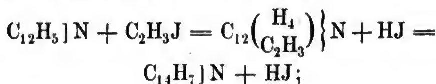
$$\Big\{C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\C_4H_4O\end{pmatrix} + 2\left[C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_4H_4O\end{pmatrix}\right]\Big\}N_3 + 3HO;$$



$$C_{14}H_7]N + C_4H_4O_2 = C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_4H_4O\end{pmatrix}N + HO.$$

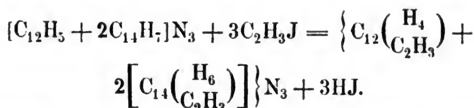
Ebenso setzen sich die andern Glieder der Fuchsinreihe um, indem sie die labilen Wasserstoffatome der Radicale Phenyl und Tolyl deplaciren und an deren Stelle sauerstoffhaltige Substituenten setzen.

Blaubasen, ähnlich denen, welche durch Oxydation von methylirtem Anilin erhalten werden, kann man dadurch darstellen, dass man die labilen Wasserstoffatome des Fuchsins durch ein Radical der Alkoholreihe ersetzt, z. B. durch Behandlung des Fuchsins mit den Jodüren der Radicale aus der Alkoholreihe, nach folgenden Schemata's:



$$C_{12}H_5]N + C_2H_3J = C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\C_2H_3\end{pmatrix}\Big\}N + HJ =$$

$$C_{14}H_7]N + HJ;$$



$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7]N_3 + 3C_2H_3J = \left\{ C_{12}\binom{H_4}{C_2H_3} + 2\left[C_{14}\binom{H_6}{C_2H_3}\right] \right\} N_3 + 3HJ.$$

Auf ähnliche Art können auch durch andere organische Jod- und Bromverbindungen (bromirtes Terpenthinöl nach Perkins, Isopropyljodid nach Wanklyn, Aethylenjodid und -bromid nach Max Vogel, Jod- und Bromaceton nach Smith & Sieberg etc. etc.) blaue Farbstoffe aus dem Fuchsin dargestellt werden.

Mir ist es gelungen, das Violett Hofmann's (Methylviolett, Aethylviolett etc.), besonders aber das Methylviolett direct aus dem käuflichen Anilin, ohne dasselbe zu methyliren oder zu äthyliren in einem einzigen Processe und zwar die drei verschiedenen Sorten ohne alle Anwendung von Jod oder Brom darzustellen.

Die bei weitem verbreitetste Art der Darstellung von Anilinblau ist die mittelst Erhitzen von Fuchsin mit käuflichem Anilin, welcher Process durch Zugabe der verschiedenartigsten organischen Säuren und Salze unterstützt wird, deren Rolle eine mehr mechanische (vertheilende, das Kochen unterstützende, masseverdickende oder verdünnende etc.) zu sein scheint, da dieselben in gleicher Menge unverändert vor wie nach dem Processe vorhanden sind, manchmal je nach der Flüchtigkeit theilweise im Destillat und in der Blaumasse, manchmal ganz in der Blaumasse.

Das erhaltene Anilinblau ist nach Hofmann's Forschungen ebenfalls ein Salz, dessen Basis, das sogenannte *Bleuin*, mit allen Säuren eine blaufärbende, in Wasser unlösliche Verbindung liefert.

Das Bleuin hat nach der Elementaranalyse die empirische Formel:

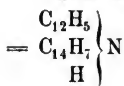


$$C_{78}H_{33}N_3.$$

Durch trockene Destillation dieses Bleuins nun hat A. W. Hofmann eine neue organische Basis erhalten, welche nach der Elementaranalyse die Formel hat: $C_{26}H_{13}N$ und durch Wasserstoffentziehung wieder einen blauen Farbstoff lieferte.

Merkwürdiger Weise ist die Formel des Bleuins = $3(C_{26}H_{11}N)$.

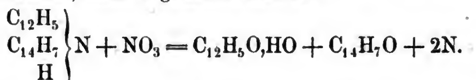
Diese neue Base nannte Hofmann = Phenyltolylamin



$$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Ich stellte mir dieselbe dar und erhielt wirklich durch die verschiedenartigsten Oxydationen derselben immer wieder Anilinblau.

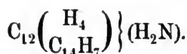
Um so interessanter war es mir daher, zu erfahren, ob man auch Phenyloxydhydrat und Tolyloxyd aus dieser Base durch Erhitzen des sauren Salzes mit salpetriger Säure gewinnen könne, nach folgendem Schema:



$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N + NO_3 = C_{12}H_5O,HO + C_{14}H_7O + 2N.$$

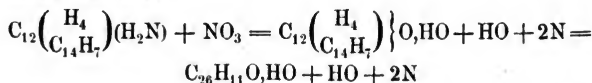
Diese Reaction lieferte aber nicht den gewünschten Erfolg, sondern man erhält hierbei neben einem schwarzvioletten Farbstoff ein öliges Destillat, sehr penetrant nach Tabakstheer riechend.

Nimmt man nun an, dass durch die Oxydation der neuen Base, analog der Oxydation des Anilins und Toluidins derselben zwei Wasserstoffatome entzogen werden mussten und dass kein Tolyloxydhydrat bei dieser Reaction auftrat, so muss man auch darin wieder zwei extraradicale Wasserstoffatome annehmen und das Tolylatom als ein intraradicales Wasserstoffatom des Phenyls ersetzend betrachten und dieser neuen Base daher den Namen und die Formel: *Phenyltolidamin* geben



$$C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ C_{14}H_7 \end{pmatrix}\Big\}(H_2N).$$

Das ideale Schema des Processes der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Salz dieser Basis wäre dann beiläufig folgendes:



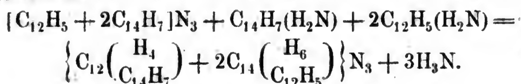
$$C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ C_{14}H_7 \end{pmatrix}(H_2N) + NO_3 = C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ C_{14}H_7 \end{pmatrix}\Big\}O,HO + HO + 2N =$$
$$C_{26}H_{11}O,HO + HO + 2N$$

und man erhält dabei einen neuen Alkohol $= C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{14}H_7\end{matrix}\right)O,HO$ $=$ *Phenyltolidoxydhydrat.*

Das Vorkommen eines Phenyltolidderivates unter den Producten der trocknen Destillation des Bleuins lässt auf das Vorkommen des Radicals Phenyltolid im Bleuin schliessen.

Es musste also in dem Radicale Phenyl des Rosanilins bei der Blaubildung ein Atom Wasserstoff substituirt worden sein durch das Tolyl des Toluidins im beigegebenen Anilin, während das deplacirte Wasserstoffatom sich mit dem H_2N des Toluidins zu Ammoniak vereinigte, welches in reichlicher Menge bei diesem Processe auftritt. Ziehen wir nun von der empirischen Formel des Bleuins (ohne den Stickstoff zu berücksichtigen) das Radical Phenyltolid ab, so bleibt uns noch: $C_{52}H_{22} = 2(C_{26}H_{11})$, deren Entstehung zu entwickeln wäre.

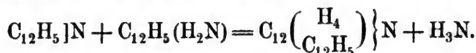
Nehmen wir an, es hätte bei den andern Radicalen des Rosanilins ebenfalls eine Substitution des Wasserstoffatoms durch eines der übrigen Radicale des Anilins stattgefunden, wie es ja der Analogie nach nicht anders sein kann, so müssten wir erhalten: $C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right) = C_{26}H_{11}$ = Tolylphenidamin. Da nun noch 2 Aeq. Tolyl im Rosanilin und noch 2 Aeq. Phenyl im käuflichen Anilin für Blau übrig sind, so ist die Entstehung des Körpers $2C_{26}H_{11} = 2C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right)$ im Bleuin leicht nachgewiesen. Man ist nun berechtigt, anzunehmen, dass das käufliche Anilin dem Rosanilin drei Atome Wasserstoff entzieht und an dessen Stelle 2 Aeq. Phenyl und 1 Aeq. Tolyl setzt, während die deplacirten drei Wasserstoffatome sich mit den freien drei Aequivalenten Amin zu Ammoniak verbinden, so dass das Schema des Processes der Bleuinbildung folgendes ist:



$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7]N_3 + C_{14}H_7(H_2N) + 2C_{12}H_5(H_2N) =$$
$$\left\{C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{14}H_7\end{matrix}\right) + 2C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right)\right\}N_3 + 3H_3N.$$

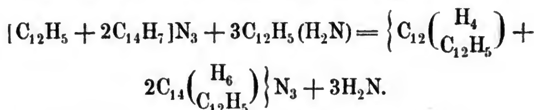
Das aus chemisch reinem Anilin dargestellte Fuchsin giebt beim Erwärmen mit chemisch reinem Anilin ein sehr

schönes und feines Blau und der Umsetzungsprocess dabei ist der Analogie nach alsdann folgender:



$$C_{12}H_5\,]N + C_{12}H_5(H_2N) = C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\ C_{12}H_5\end{pmatrix}\Big\}N + H_3N.$$

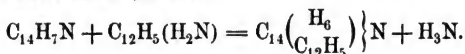
Behandelt man gewöhnliches Fuchsin mit chemisch reinem Anilin, so erhält man ein Blau, in welchem die Radicale Phenylphenid und Tolylphenid vorkommen und aus solchen hat auch Hofmann sein Diphenylamin dargestellt:



$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7]N_3 + 3C_{12}H_5(H_2N) = \Big\{C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\ C_{12}H_5\end{pmatrix} + 2C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\ C_{12}H_5\end{pmatrix}\Big\}N_3 + 3H_2N.$$

und das Hofmann'sche Diphenylamin wäre daher zu nennen: *Phenylphenidamin.*

Aus dem Coupier'schen Toluolroth (Azotolyl + Säure) müsste man mit Anilin ebenfalls ein sehr hübsches Blau nach folgendem Schema erhalten:

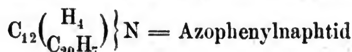


$$C_{14}H_7N + C_{12}H_5(H_2N) = C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\ C_{12}H_5\end{pmatrix}\Big\}N + H_3N.$$

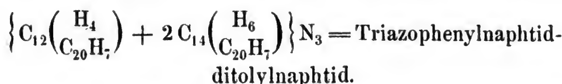
Aehnlich werden auch alle anderen Amine, wie diejenigen aller Radicale aus der Alkoholreihe, die der Radicale aus der Phenylreihe, mit Fuchsin zersetzt und liefern immer denselben blauen Farbstoff, so Methylamin, Aethylamin, Butylamin, Amylamin etc., Phenylamin, Tolylamin, Xylylamin etc.

Aus allen diesen bisherigen Darlegungen lässt sich leicht der Schluss ziehen, dass, da alle diese verschiedenartigen Körper blaue Farbstoffe liefern, nur die Art ihrer Gruppirung die Ursache des Verhaltens dieser Körper zum natürlichen und künstlichen Lichte sein könne.

Ich zog denselben Schluss und ging noch weiter, indem ich mir aus Phenyl und Tolyl dieselben Gruppirungen nur mit anderen Körpern construirte und daraus mit den aus dieser Arbeit sich ergebenden Consequenzen ihre Eigenschaft herleitete, blaue Farbstoffe zu bilden, und ich betrog mich nicht; so bildete ich mir z. B. folgende Gruppirungen:



$$C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\ C_{20}H_7\end{pmatrix}\Big\}N = \text{Azophenylnaphtid}$$



$$\left\{C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\C_{20}H_7\end{pmatrix} + 2\,C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_{20}H_7\end{pmatrix}\right\}N_3 = \text{Triazophenylnaphtid-ditolylnaphtid.}$$

und erhielt wirklich in beiden die Basen eines prachtvoll-blauen Farbstoffs, den ich mit *Naphtylblau* benenne und der besonders Wolle und Baumwolle ohne Beize sehr schön blau färbt, erstere sehr echt gegen Seife.

Noch andere von mir vorgenommene Substitutionen des Wasserstoffs in den 3 benannten Fuchsinsorten durch die verschiedenartigsten Stoffe gaben immer Blau mit geringen Nuancenunterschieden.

Und so wird man noch sehr vielerlei Arten von Blau auf die verschiedenste Art mit den verschiedensten Stoffen darstellen lernen, denn die Substituenten müssen nicht immer Radicale sein, sondern dürfen allerhand organische Stoffe sein und die Hauptsache ist nur, dieselben in das Radical Phenyl oder Tolyl einzuschieben, wozu bis jetzt 3 Arten bekannt sind und zwar:

1) durch die labilen Jodüre und Bromüre von organischen Verbindungen;

2) durch die verschiedenen Aldehyde; und

3) durch die Aminverbindungen der organischen Körper, und es ist klar, dass noch eine Unsumme von neuen blauen Farbstoffen erhalten werden kann.

Mit der Zeit wird man aus dieser Anzahl leicht besondere Gruppen herausfinden, die mit der grössten Schönheit zugleich den grössten Widerstand gegen alle Einflüsse der Witterung verbinden, ja man wird sogar in nicht gar langer Zeit den Indigo, der nichts als ein Phenylderivat ist, darstellen lernen.

Die bis jetzt bekannten und möglichen Anilinblausorten habe ich in folgender Tabelle systematisch nebeneinander aufgestellt.

Fuchsinbasen	a) Azophenyl	b) Triazophenylditolyl	c) Azotolyl
I. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylmethid, Azophenyläthid, Azophenylamid etc.	Triazophenylmethidditolylmethid, Triazophenyläthidditolyläthid etc. nach Hofmann, Ch. Lauth, Poirier und Chappat.	Azotolylmethid, Azotolyläthid etc.
II. Gruppe der Blaubasen.	Azophenyläthylid, Azophenylbutylid etc.	Triazophenyläthylidditolyläthylid etc. nach Max Vogel und Schad.	Azotolyläthylid etc.
III. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylacetonid etc.	Triazophenylacetonidditolylacetonid etc. nach Smith & Sieberg.	Azotolylacetonid etc.
IV. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylaldehyd etc.	Triazophenylaldehydditolylaldehyd etc. nach Ch. Lauth.	Azotolylaldehyd etc.
V. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylterpentid etc.	Triazophenylterpentidditolylterpentid etc. nach Perkins.	Azotolylterpentid etc.
VI. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylphenid, Azophenyltolid etc.	Triazophenylphenidditolylphenid etc. nach Girard & de Laire.	Azotolylphenid, Azotolyltolid etc.
VII. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylnaphtid.	Triazophenylnaphtidditolylnaphtid nach Justus Wolff.	Azotolylnaphtid.

Wahrscheinlich wird sich diese Reihe bald vergrössern.

Noch muss ich erwähnen, dass ich die zwischen blau und roth liegenden violetten Farbstoffe nicht berücksichtigt habe, da dieselben nach Hofmann entweder halb- oder drei-

viertelsubstituirte Fuchsine sind, z. B. röthlich Violett = Triazophenylmethidditolyl + Säure und bläulich Violett = Triazophenylditolylmethid + Säure u. s. w., so dass dadurch die Tabelle noch bedeutend vergrössert würde, wenn dieselben darin aufgenommen worden wären.

Man wird vielleicht noch andere Azoverbindungen auffinden, welche, analog dem Rosanilin und Rosatoluidin Basen von Farbstoffen sind, wie z. B. Azoxylyl, Azocumyl, Azocymyl, Azonaphtyl etc. und aus diesen durch Substitution des typischen Wasserstoffatoms mit sauerstofffreien oder sauerstoffhaltigen Radicalen blaue Farbstoffe erhalten.

Leider hatte ich bei dieser Arbeit trotz der Ueberfülle des Stoffes mit Mangel an Elementaranalysen zu kämpfen, die das nöthige Fundament dieser Arbeit bilden sollten. Höchst wahrscheinlich ist es, dass das Azophenyl und Azotolyl, analog dem Rosanilin mit $^1/_3$ Aequivalent Säure neutrale Salze bilden, also ihre Formel dreifach zu nehmen ist.

Demnach hätte die Basis des Fuchsins aus chemisch reinem Anilin die Formel = $[C_{12}H_5 + C_{12}H_5, C_{12}H_5]N_3$ =

$$\text{Triazotriphenyl} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N_3.$$

Die des Fuchsins aus chemisch reinem Toluidin die Formel:

$$[C_{14}H_7 + C_{14}H_7 + C_{14}H_7]N_3 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} N_3 = \text{Triazotritolyl}.$$

Letztere Formel, welche die richtigere sein wird, da sowohl das Azophenyl wie auch das Azotolyl fähig sind, durch Substitution röthliche und bläuliche Violette zu bilden, habe ich einstweilen bei dieser Arbeit wegen allzugrosser Weitschweifigkeit, die ich befürchtete, weggelassen und die einfacheren Formeln $C_{12}H_5]N$ und $C_{14}H_7]N$ trotz ihrer Unrichtigkeit dafür genommen, werde jedoch für die Folge immer die dreifache Formel dieser beiden Basen, so wie deren Namen gebrauchen und anwenden.

Friedenau bei Ludwigshafen, den 10. Juni 1867.

XXVIII.

Ueber die Rhodanverbindungen des Quecksilbers.

Von

J. Philipp.

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1867.)

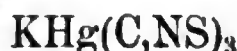
Durch Rhodankalium entsteht in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ein weisser Niederschlag, der in einem Uebermass beider Salze auflöslich und *Quecksilberrhodanid* ist.


$HgC_2N_2S_2$

			Gef. a.	Gef. b.
Hg	200	63,29	63,24	62,47
2C	24	7,60	—	—
2N	28	8,86	—	—
2S	64	20,25	19,68	20,03
	316	100,00		

Es ist diess das in neuerer Zeit als „Pharaoschlange" allgemeiner bekanntgewordene Salz, dessen Verhalten in der Hitze schon längst durch Wöhler bekannt war. Am Licht erleidet es eine partielle Zersetzung, und scheint dann etwas Quecksilberrhodanür zu enthalten. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen, ebenso, wenn man Quecksilberoxyd mit Rhodanwasserstoffsäure kocht.

Kaliumquecksilberrhodanid entsteht, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd so lange zu Rhodankalium fügt, bis sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag in eine gelbliche krystallinische Masse verwandelt, das Ganze erwärmt, und die entstandene Auflösung erkalten lässt. Man erhält es auch direct durch Auflösen von Quecksilberrhodanid in Rhodankalium.


$KHg(C,NS)_3$

			Gef. a.	Gef. b.
K	39	9,44	9,33	—
Hg	200	48,43	48,96	48,81
3C	36	8,72	—	—
3N	42	10,17	—	—
3S	96	23,24	22,49	22,66
	413	100,00		

Dieses Doppelsalz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich; von grösseren Mengen kalten Wassers wird es zersetzt, indem ein Theil Quecksilberrhodanid sich abscheidet. In der Hitze hinterlässt es Rhodankalium und Schwefelkalium.

Quecksilbercyanid-Rhodankalium erhält man direct, wobei concentrirte Auflösungen zu einem Brei feiner Krystalle gestehen.



			Gef. a.	Gef. b.
K	39	10,13	10,28	—
Hg	200	51,95	52,40	—
3C	36	9,35	—	—
3N	42	10,91	—	—
S	32	8,31	8,99	8,98
2aq	36	9,35	—	—
	385	100,00		

Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren *).

Quecksilberjodid-Rhodankalium. Ersteres löst sich leicht in letzterem auf; die gesättigte Auflösung giebt mit Wasser einen gelben Niederschlag von Quecksilberjodid, der beim Stehen, Schütteln oder Erhitzen roth wird; in der Flüssigkeit bleibt wenig Quecksilber aufgelöst. Die gesättigte Lösung giebt beim Verdunsten ein gelblich gefärbtes Doppelsalz, welches an der Luft zerfliesst.



				Gef.
2K	78	11,40		11,10
Hg	200	29,24	66,37	67,07
2J	254	37,13		
2C	24	3,52		—
2N	28	4,09		—
2S	64	9,36		9,22
2aq	36	5,26		—
	684	100,00		

Enthält die Auflösung des Quecksilberjodids einen Ueberschuss von Rhodankalium, so wird sie von Wasser nicht gefällt.

*) Dieses und einige ähnliche Doppelsalze hat schon Böckmann beschrieben.

Verhalten von *Quecksilberbromid* und *Chlorid* zu *Rhodankalium*. Aus der gemeinsamen Lösung beider Salze krystallisirt Bromkalium oder Chlorkalium, später das Doppelsalz von Quecksilberrhodanid und Rhodankalium. Aus concentrirten Lösungen von Quecksilberchlorid und Rhodankalium scheidet sich sogar unter Trübung allmählich Quecksilberrhodanid ab. Umgekehrt entsteht aber auch Quecksilberchlorid, wenn Quecksilberrhodanid auf Chlorkalium wirkt.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Oxydsalze des Quecksilbers sich mit Rhodankalium umsetzen, das Cyanid und Jodid aber sich direct mit letzterem verbinden, während das Chlorid und Bromid gleichsam den Uebergang bilden. Das *Quecksilberfluorid* verhält sich analog den Oxysalzen, nicht blos wegen seines Verhaltens zu Wasser, sondern auch zu Rhodankalium.

Als *basisches* Quecksilberrhodanid beschrieb Claus den gelben Niederschlag, welchen Ammoniak in Kaliumquecksilberrhodanid hervorbringt. Der Körper detonirt beim Erhitzen. Seinem Verhalten und den Zahlen der Analysen zufolge ist er ein Analogon bekannter Chlor- und Jodverbindungen, nämlich

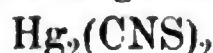
Mercurammoniumoxyrhodanid.

$$N\left\{\begin{matrix}H_2\\Hg\end{matrix}\right. . CNS,HgO.$$

			Gef.			
			a.	b.	c.	d.
2Hg	400	81,64	82,74	80,99	—	—
2H	2	0,41	—	—	—	—
C	12	2,45	—	—	—	—
2N	28	5,71	6,86	6,44	—	—
S	32	6,53	6,94	6,86	7,17	6,80
O	16	3,26	—	—	—	—
	490	100,00				

Am Licht wird die Verbindung in kurzer Zeit grau. Durch Jodkalium verwandelt sie sich in die von Rammelsberg beschriebene braune Jodverbindung. Auch durch Erwärmen von Quecksilberrhodanid in Ammoniak entsteht ein gelber in der Hitze sich ähnlich verhaltender Körper.

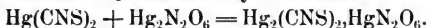
Quecksilberrhodanür. Hermes hat in einer kürzlich publicirten Arbeit*) behauptet, dass diese Verbindung, ähnlich dem Cyanür, nicht existire. Diess ist jedoch ein Irrthum, um so mehr, als das Salz schon von Claus untersucht worden ist. Allein die Neigung des Quecksilberrhodanids, mit Rhodankalium sich zu verbinden, ist die Ursache, dass sich jenes neben metallischem Quecksilber ausscheidet, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul anwendet. Man muss letzteres in verdünnter saurer Lösung, jedoch in grossem Ueberschuss nehmen. Das Rhodanür ist weiss, in Wasser unlöslich, wird von Alkalien geschwärzt, von kochender Chlorwasserstoffsäure gleichwie von Rhodankalium unter Abscheidung von Quecksilber aufgelöst, und verhält sich in der Hitze ähnlich dem Rhodanid, ohne jedoch in gleichem Masse aufzuschwellen.



$$Hg_2(CNS)_2$$

			Gef.	
			a.	b.
2Hg	400	77,52	76,24	77,13
2C	24	4,66	—	—
2N	28	5,42	—	—
2S	64	12,40	12,15	12,39
	516	100,00		

Bei der Darstellung dieses Salzes scheint sich anfangs stets Quecksilberrhodanid und metallisches Quecksilber zu bilden. Ist die Flüssigkeit hinreichend sauer, so wird der graue oder schwarze Niederschlag durch längeres Stehen weiss, was darauf beruht, dass Quecksilberrhodanid und salpetersaures Quecksilberoxydul sich in unlösliches Rhodanür und salpetersaures Quecksilberoxyd umsetzen:



$$Hg(CNS)_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2(CNS)_2, HgN_2O_6.$$

*) Dies. Journ. 97, 465.

XXIX.

Ueber die phosphorige Säure und deren Salze.

Von

C. Rammelsberg.

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1867.)

Bereits im vorigen Jahre habe ich der Akademie die Resultate von Versuchen über die Constitution der phosphorigsauren Salze vorgelegt *). Es galt, die Frage zu entscheiden, ob in diesen Salzen wirklich, wie aus den Angaben von Berzelius und von H. Rose hervorgeht, zum Theil ein, zum Theil zwei At. chemisch gebundenes Wasser enthalten sind. Diese Frage bedurfte um so mehr einer Lösung, als Würtz für die phosphorige Säure eine Zusammensetzung angenommen hat, welche sich blos auf die Salze mit 1 At. Wasser bezieht. Ich habe schon bei Gelegenheit jener ersten Mittheilung auf Grund eigener zahlreicher Analysen gezeigt, dass die älteren Versuche von Berzelius und von H. Rose vollkommen richtig sind, d. h. dass die angeführte Verschiedenheit in der Constitution der phosphorigsauren Salze keinem Zweifel unterliegt.

Die Fortsetzung und Vervollständigung der Arbeit ergiebt folgendes Endresultat:

Ein Atom chemisch gebundenes Wasser enthalten die Salze von Zink, Kobalt, Mangan, Kadmium, Blei, Kupfer, Eisen (Oxyd) und (nach Würtz) die der Alkalien.

Zwei At. chemisch gebundenes Wasser enthalten die Salze von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Nickel.

Die ersten entsprechen also der Formel



$$H\overset{II}{R}PO_3 = R_2P_2O_5 + H_2O$$

und



$$HR_2PO_3 = R_4P_2O_5 + H_2O$$

die anderen sind



$$H_4\overset{II}{R}_2P_2O_7 = R_2P_2O_5 + 2H_2O.$$

*) Dies. Journ. **100**, 10.

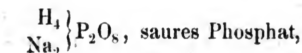
Es bedarf kaum der Erwähnung, dass fast alle diese Salze ausserdem Krystallwasser enthalten, welches bei 150 bis 200° vollständig fortgeht.

Der Antheil von Wasserstoff und Sauerstoff, welcher hier als chemisch gebundenes Wasser bezeichnet ist, tritt in dieser Form niemals aus, denn wenn man die phosphorigsauren Salze einer höheren T. aussetzt, so werden sie zerlegt, aber man bemerkt keine Wasserbildung. Daraus geht hervor, dass die Salze von grösserem Wasserstoffgehalt nicht etwa die Hälfte desselben in einer anderen Form enthalten.

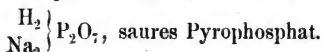
Bekanntlich hat Würtz die Ansicht aufgestellt, die Salze der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure enthalten kein Wasser, sondern das Säureradical sei wasserstoffhaltig, und indem er, den Versuchen von Berzelius und von H. Rose entgegen, in allen phosphorigsauren Salzen dasselbe Verhältniss von Wasserstoff und Metall ($H : \overset{I}{R}_2$ oder $H : \overset{II}{R}$) annahm, gab er der phosphorigen Säure die Formel H_3PO_3, welche auch aus der Analyse der krystallisirten Säure hervor geht.

Vor allem ist die Idee zurückzuweisen, es gebe zwei verschiedene Arten von phosphoriger Säure, H_3PO_3 oder $H_6P_2O_6$ und $H_8P_2O_7$, denn Niemand wird glauben, dass dieselbe Säure, welche mit Kobaltsalzen $HCoPO_3$, mit Nickelsalzen $H_4Ni_2P_2O_7$ giebt, bei Gegenwart dieser durch Wasserzersetzung zu einer anderen Säure werden könne. Ja ich habe im Verlauf meiner Untersuchungen eine phosphorigsaure Magnesia gefunden, welche bei der Analyse nur ein At. Wasser, und ein Zinksalz, welches deren zwei enthält, woraus folgen würde, dass selbst bei dem Salze eines und desselben Metalls, der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser wechseln könne. Nur der Umstand, dass ich diese Salze später nicht willkürlich wieder darzustellen vermochte, veranlasst mich, die aus ihren Analysen sich ergebenden Schlüsse hier nur beiläufig zu erwähnen.

Man könnte glauben, dass beide Arten von Salzen in einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen, wie Phosphate und Pyrophosphate, z. B.



$$\left.\begin{matrix} H_4 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} P_2O_8, \text{ saures Phosphat,}$$



$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} P_2O_7, \text{ saures Pyrophosphat.}$$

Dem ist jedoch nicht so. Es giebt keine zwei Modificationen der phosphorigen Säure, denn die frisch bereitete Auflösung von H_3PO_3 bildet mit gewissen Basen (Mg) ebenso die Salze $H_4\overset{II}{R}_2P_2O_7$, wie mit anderen die Salze $H_2\overset{II}{R}_2P_2O_6$.

Nächstdem ist daran zu erinnern, dass aus den Salzen mit zwei At. Wasser sich bei ihrer Zersetzung ebenso wenig eine Spur Wasser bildet, als aus denen, welche nur halb so viel enthalten. Es wäre blosse Willkür, wenn man in ihnen die Hälfte als H und O annehmen wollte. Ist aber die Function dieses Wasserstoffs in den phosphorigsauren Salzen als die nämliche aufzufassen, so entsteht die Frage: Ist er in der Form von Wasser vorhanden oder nicht?

Viele Verbindungen, welche man früher als Hydrate betrachtete, gelten heut zu Tage nicht mehr als solche. Salpetersäure ist nicht mehr $N_2O_5 + H_2O$, Schwefelsäure nicht $SO_3 + H_2O$, Phosphorsäure nicht $P_2O_5 + 3H_2O$, Aetzkali nicht $K_2O + H_2O$, Alkohol nicht $C_4H_{10}O + H_2O$, wir denken uns im Gegentheil die Moleküle solcher Körper nach Art der Wassermoleküle selbst constituirt, blos mit dem Unterschiede, dass an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Aequivalent von Metall oder von einem Radical sich befindet. Und es giebt saure und basische Salze, früher als wasserhaltig betrachtet, in denen man jetzt den Wasserstoff als solchen annimmt. Die Dulong-Davy'sche Theorie der Wasserstoffsäuren, welche eine wesentliche Stelle in der neueren Chemie einnimmt, hat zur Folge gehabt, dass in unzähligen Verbindungen an Stelle des früheren Wassers die Elemente des Wassers getreten sind.

Indessen darf man in diesem Falle nicht zu weit gehen, und muss die Existenz einer grossen Zahl wirklicher Hydrate anerkennen, molekularer Complexe, die allerdings in der Regel lockerer Natur sind. Wenn ein Salz mit einem oder n Mol. Wasser krystallisirt, je nach der Temperatur der Lösung, wenn es an trockener Luft verwittert, an feuchter das

Wasser wieder aufnimmt, so können wir uns in den Krystallmolekülen nur Complexe von Salz- und Wassermol. denken. Giebt eine Verbindung bei mässig erhöhter Temperatur Wasser, wie in so vielen Fällen, so kann diess im Allgemeinen doch nur als präexistirendes Wasser betrachtet werden. Natürlich kann die Temperatur an und für sich keineswegs einen Einfluss haben auf die Entscheidung der Frage, ob Wasserausscheidung oder Wasserbildung stattfinde. Sind die Mol. des Körpers, der die Elemente des Wassers enthält, zu einer Umsetzung geneigt, so kann sich so zu sagen bei jeder Temperatur Wasser bilden. Ich erinnere an die freiwillige explosive Zersetzung des chlor- und bromsauren Ammoniaks, bei welcher Wasser auftritt. Und umgekehrt kann Wasser bei jeder Temperatur zersetzt werden, gleichviel ob es mit Kalium oder mit Schwefelsäureanhydrid in Berührung kommt, und natürlich auch dann, wenn letzteres an feuchter Luft sich in Schwefelsäure verwandelt.

Für die stabilen Verbindungen, welche unter den Salzen so zahlreich sind, bleibt es nichtsdestoweniger gewiss, dass Wasser, in mässigen Wärmegraden aus ihnen entweichend, als vorhandenes anzusehen ist, selbst wenn die Temperatur, wie bei den Sulfaten von Kupfer und Eisen, auf 250° steigen muss, um das letzte Wassermolekül zu entfernen. Kein Zeichen deutet darauf hin, dass das Salzmolekül seine Constitution verändert habe, während das Wasser fortging; das entwässerte Salz nimmt das Wasser sogleich wieder auf, und erlangt seine früheren Eigenschaften. Wird aber phosphorsaures Natron bei derselben Temperatur (240° nach H. Rose) des letzten Wassermoleküls beraubt, so ist es ein Körper von anderen Eigenschaften, durch Wasser nicht in den früheren Zustand zurückführbar, und diess ist ein Beweis, dass jenes Wasser das Product einer Umsetzung innerhalb der Salzmoleküle ist, d. h. dass das Natronphosphat Wasserstoff enthält, der nicht mit Sauerstoff allein verbunden ist.

Leider glückt es nicht immer, die Umwandlung in der Constitution einer Verbindung nach dem Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff factisch darzuthun; oft ist das Product ein unlöslicher Körper, oft treten die Bestandtheile des Wassers,

in kürzerer oder längerer Zeit, wieder in ihn ein. Die Lösung eines Pyrophosphats ist beständig; allein unter stärkerem Druck und bei höherer Temperatur wird sie zu Phosphat, während freie Pyrophosphorsäure die Umwandlung in Phosphorsäure in ihrer Lösung freiwillig erleidet.

Aber die phosphorigsauren Salze entwickeln ja überhaupt bei keiner Temperatur Wasser; kann man darin einen Beweis finden, dass sie keines enthalten?

Es giebt wasserhaltige Salze, welche die letzten Antheile ihres Krystallwassers erst in einer Temperatur verlieren, bei welcher eine zersetzende Wirkung auf das Salz selbst eintritt. So z. B. Kalium-Antimonfluorid $K_2SbFl_7 + 2aq.$, welches beim Erhitzen Fluorwasserstoffsäure verliert (Marignac). Ein schönes Beispiel liefert das krystallisirte Baryumsuperoxyd, dessen 8 Wassermoleküle beim Verwittern oder gelinden Erwärmen fortgehen, während bei raschem Erhitzen eine Art Explosion eintritt, Sauerstoff frei wird und Baryumhydroxyd, H_2BaO_2, zurückbleibt (Schöne). Dieses Verhalten beweist doch, dass der Körper nicht $H_2BaO_4 + 7aq.$ ist, es beweist, dass ein Molekül vorhandenen Wassers zersetzt und der Wasserstoff gebunden wird.

Man sieht also, dass unter Umständen das Wasser bei Zersetzung der mit ihm molecular vereinigten Verbindung in die chemische Action eingreifen kann; ob dann sein Sauerstoff, wie in dem zuletzt erwähnten Falle, oder sein Wasserstoff, wie bei den Salzen der phosphorigen Säure, frei wird, hängt von der Natur des mit ihm verbundenen Körpers ab.

Die unterphosphorige Säure, im concreten Zustand eigentlich unbekannt, ist der phosphorigen Säure sonst in hohem Grade ähnlich; ihre Zersetzung in der Hitze liefert dieselben Producte. Ihre Salze, den Formeln $H_2\overset{I}{R}PO_2$ und $H_4\overset{II}{R}P_2O_4$ entsprechend, enthalten gleichfalls chemisch gebundenes Wasser (2 At. im älteren Sinne), allein bei ihrer Zersetzung in der Hitze tritt $^1/_4$ des Wassers als solches aus, $^3/_4$ werden zersetzt, und zwar erscheint der Wasserstoff in Form von Phosphorwasserstoff, während der Sauerstoff gebunden wird und ein phosphorsaures Salz bilden hilft.

Die Salze beider Säuren, von denen hier die Rede ist, können weder als saure noch als basische Salze angesehen werden. Die der unterphosphorigen Säure nehmen, wie Würtz gezeigt hat, weder Basis noch Säure auf; basisch phosphorigsaure Salze existiren vielleicht, saure sind von H. Rose, Würtz und von mir beschrieben. Alles spricht dafür, dass die gewöhnlichen Salze die normalen seien, d. h. diejenigen, bei deren Entstehung der ganze Wasserstoffgehalt der Säure durch Metalläquivalente ersetzt ist.

Die Zusammensetzung der krystallisirten phosphorigen Säure ist von Würtz ermittelt worden, und ich habe mich kürzlich überzeugt, dass sie in der That $= H_3PO_3$ ist. Allein es ist doch noch die Frage, ob diese Säure, welche den Salzen mit dem geringeren Wassergehalt entspricht, nicht selbst ein Hydrat ist.

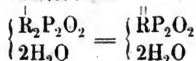
H. Rose hat schon vor langer Zeit behauptet, die phosphorige Säure mit dem geringsten Wassergehalt sei eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nicht erstarre; erst durch Zusatz von Wasser bilde sich das krystallisirte Hydrat, welches, wie wir jetzt wissen, 37,8 p.C. P enthält. Er hatte in der concentrirtesten Säure 40,8 p.C. P ($= 72,5\ P_2O_3$) gefunden, eine Zahl, welche genau mit $H_7P_3O_8 = 3P_2O_3 + 7H_2O$ stimmt, so dass man leicht glauben könnte, die stärkste phosphorige Säure sei $H_4P_2O_5 = P_2O_3 + 2H_2O$, und enthalte 42,5 p.C. P.

Allein H. Rose sagt ausdrücklich, jene Bestimmung sei nach keiner guten Methode erfolgt, und ich habe allen Grund zu glauben, dass man der krystallisirten Säure H_3PO_3 ebenso wenig wie ihren Salzen (z. B. HK_2PO_3 oder $HZnPO_3$) Wasser entziehen kann. Ich habe die krystallisirte phosphorige Säure in einer Atmosphäre von Wasserstoff geschmolzen, allein sofort zeigte sich eine lebhafte Entwicklung von Phosphorwasserstoff, und als die erkaltete Probe mit der Luft in Berührung kam, entband sich aus ihr etwas selbstentzündliches Gas. Unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, fing sie abermals an zu schäumen, so dass offenbar eine gewisse Menge Phosphorsäure entstanden sein musste. Ich fand 38,27 p.C. Phosphor, d. h. kein halbes p.C. mehr als in der krystallisirten Säure.

Dass die Säure nicht mehr fest wird, dürfte in der Beimengung von Phosphorsäure seinen Grund haben.

Die Beziehungen zwischen der Säure selbst und den beiden aus ihr unter gleichen Umständen mit verschiedenem Wasserstoff — d. h. Wassergehalt hervorgehenden Salzen zwingen freilich, jene als $\left\{\begin{matrix} H_4P_2O_5 \\ H_2O \end{matrix}\right.$ zu betrachten, allein wir haben uns die Stellung und die Function des Wassers in allen diesen Körpern anders zu denken als in gewöhnlichen Hydraten. Die Wirkung des Phosphortrichlorids auf Wasser, auf Alkohol oder Gemische beider deutet darauf hin, dass jene Gruppe als solche oder mit Vertretung von H durch ein Radical immer zusammenhängend bleibt. Ferner kehren bei der unterphosphorigen Säure und deren Salzen ganz ähnliche Erscheinungen wieder.

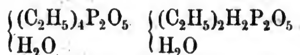
Denkt man sich letztere als



$$\left\{\begin{matrix} \overset{\text{I}}{R}_2P_2O_2 \\ 2H_2O \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} \overset{\text{II}}{R}P_2O_2 \\ 2H_2O \end{matrix}\right.$$

so mag man die freie Säure auch als $\left\{\begin{matrix} H_2P_2O \\ 2H_2O \end{matrix}\right.$ ansehen. Allein auch dieser Complex tritt immer als Ganzes auf, z. B. beim Zerfall in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure, und wenn man sich sehr wohl eine phosphorige Säure $H_4P_2O_5$ vorstellen könnte, welche in $H_3P, H_4O_2O_7$ und HPO_3 sich spaltet, so wäre diess für eine unterphosphorige Säure $H_2P_2O_2$ oder HPO unmöglich.

Würtz hat gezeigt, dass aus der Wechselwirkung von Phosphortrichlorid und wässrigem Alkohol zwei Producte hervorgehen, ein neutrales, das phosphorigsaure Aethyl, welches den normalen phosphorigsauren Salzen entspricht, 4 At. Aethyl an Stelle von 4H enthält, und ein saures, die äthylphosphorige Säure, gewissen sauren phosphorigsauren Salzen analog, worin nur die Hälfte des H der Säure durch Aethyl ersetzt ist,



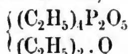
$$\left\{\begin{matrix} (C_2H_5)_4P_2O_5 \\ H_2O \end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix} (C_2H_5)_2H_2P_2O_5 \\ H_2O \end{matrix}\right.$$

Aus der Wirkung von Basen auf letztere resultiren Salze, in welchen der Rest des Wasserstoffs durch 1 Aeq. Metall ver-

treten wird. In allen diesen Körpern ist unserer Ansicht nach das chemisch gebundene Wassermolekül der Säure vorhanden.

Wirkt aber Phosphortrichlorid auf wasserfreien Alkohol ein, so entsteht nach Railton eine bei 190° siedende Flüssigkeit, welche das der krystallisirten Säure H_3PO_3 entsprechende phosphorigsaure Triäthyl $(C_2H_5)_3PO_3$ darstellt.

Vielleicht ist seine Constitution eine analoge, in welchem Fall $^2/_3$ des Aethyls an Stelle des H der Säure, $^1/_3$ an Stelle des H des Wassers stehen würden,



$$\left\{ \begin{array}{l} (C_2H_5)_4P_2O_5 \\ (C_2H_5)_2 \, . \, O \end{array} \right.$$

Die Discussion über die phosphorige Säure ergiebt mithin:

Würtz erklärte sie für eine dihydrische Säure, deren Radical Wasserstoff enthalte, $H_2 \, . \, HPO_3$. Er nahm also keine Rücksicht auf diejenigen Salze, welche bei gleicher Menge Metall und Phosphor doppelt so viel Wasserstoff enthalten; diese würden eine neue Säure $H_4 \, . \, H_2P_2O_7$ voraussetzen, *deren Radical eine andere Zusammensetzung haben müsste.* Da aber die beiden durch das Verhältniss von H zu Metall verschiedenen Salze mittelst der nämlichen Säure und bei sehr ähnlichen Metallen (vielleicht unter Umständen bei demselben Metall) sich bilden, so kann von zwei Säuren nicht die Rede sein, und die wechselnden Mengen Wasserstoff gehören nicht dem Radical, sondern innig gebundenen Wassermolekülen an.

Ich habe schliesslich nur noch einige Worte über das Verhalten der phosphorigsauren Salze in höherer Temperatur zu sagen. H. Rose hatte gefunden, dass die Salze mit höherem Wassergehalt (z. B. von Ba,Sr,Ca) sich einfach in Pyrophosphate und Wasserstoff zersetzen, dass diejenigen mit dem halben Wassergehalt ein basisches Phosphat hinterlassen, und ein Gemisch von H und H_3P entwickeln. Er *hatte zu* seinen Versuchen in der Regel die Salze mit Krystallwasser benutzt.

Diese Angaben bedürfen einer theilweisen Berichtigung. Die Erd- und Metallsalze $H_4\overset{II}{R}_2P_2O_7$ zersetzen sich allerdings in H_4 und $\overset{II}{R}_2P_2O_7$ (Pyrophosphat), aber auch die übrigen $H\overset{II}{R}PO_3 = H_2\overset{II}{R}_2P_2O_6$ geben nur Wasserstoff, hinterlassen je-

doch als RPO_3 ein Gemenge von Pyrophosphat und Phosphormetall. Eine secundäre Erscheinung ist das Auftreten von freiem Phosphor und von Phosphorwasserstoff, nicht immer, und stets nur in geringer Menge zu beobachten und beiden Salzreihen zukommend, so wie die Bildung von ein wenig Phosphormetall auch bei den Salzen der ersten Art.

Hierdurch unterscheiden sich die phosphorigsauren Salze von den unterphorigsauren ganz bestimmt, denn diese geben beim Erhitzen Wasser und vorherrschend Phosphorwasserstoff.

Uebersicht der vom Verfasser analysirten phosphorigsauren Salze.

I. $HRPO_3$

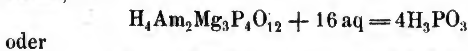
Bleisalz	$HPbPO_3$
Kadmiumsalz	$2HCdPO_3 + 3\,aq$
Mangansalz	$HMnPO_3 + aq$
Kobaltsalz	$HCoPO_3 + 2\,aq$
Zinksalz	$HZnPO_3$
und	$2HZnPO_3 + 5\,aq$
Eisenoxydsalz	$H_3FeP_3O_9 + 9\,aq$

(Ausserdem gehören hierher nach Würtz die Salze von K, Na, NH_4 und Cu).

II. $H_4R_2P_2O_7$

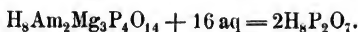
Baryumsalz	$H_4Ba_2P_2O_7$
Strontiumsalz	$H_4Sr_2P_2O_7 + 2\,aq$
Calciumsalz	$H_4Ca_2P_2O_7 + 2\,aq$
Magnesiumsalz	$H_4Mg_2P_2O_7 + 5\,aq$
	„ $+ 12\,aq$
Nickelsalz	$H_4Ni_2P_2O_7 + 6\,aq$

Zweifelhaft ist die Stellung des Magnesium-Ammoniumsalzes, ob



$$H_4Am_2Mg_3P_4O_{12} + 16\,aq = 4H_3PO_3$$

oder



$$H_8Am_2Mg_3P_4O_{14} + 16\,aq = 2H_8P_2O_7.$$

XXX.

Chromometrische Studien über Ferridsulfat.

Von

Prof. A. Müller in Stockholm.

Vor anderthalb Jahren habe ich über die Einwirkung von Essigsäure auf wässrige Eisenalaunlösungen einige Beobachtungen mitgetheilt (dies. Journ. **96**, 340), aus welchen ich schloss, dass die durch Essigsäure hervorgerufene Färbung nicht im Verhältniss der Atomgewichte, sondern der Masse steht und bei erhöhtem Zusatz von Essigsäure relativ zu dieser schwächer wird. Nebenbei führte ich an, dass theils die Farbennüance mehrerer der untersuchten Lösungen auf Gegenwart eines basischen Eisensalzes deutete, theils die Intensität mit der Temperatur wechselte.

Ich habe den Gegenstand seitdem wiederholt in Angriff genommen und erlaube mir folgende Erweiterungen und Ergänzungen der früheren Beobachtungen hier vorzulegen, muss aber sogleich bemerken, dass die zwischen Ferridsulfat, Eisenalaun, Wasser und Essigsäure stattfindenden Reactionen äusserst verwickelter Natur sind und zu ihrer Enträthselung weit ausgedehnte atomistische Studien fordern.

Die hier einschlagenden Untersuchungen wurden in der Absicht begonnen, Essigsäure und Ameisensäure bezüglich ihrer chemischen Energie unter gleichen äusseren Umständen zu vergleichen. Da beiderlei Säuren mit Eisenoxyd intensiv braunroth gefärbte Lösungen geben und die wässrige Lösung des Ferridsulfats theilweise zu zersetzen vermögen, so muss die gestellte Frage nach ihrem Energieverhältniss durch den Vergleich der in Ferridsulfatlösungen hervorgerufenen Färbungen mit der Färbung reinen Ferrid-acetats und -formiats gelöst werden können, aber der Weg zum Ziel ist länger als ich vermuthet, wenigstens, wenn man so vollständige Antwort verlangt, als nach der gegenwärtigen Entwickelung der chronometrischen Methode möglich ist.

Nach meinen bis jetzt angeführten Untersuchungen glaube

ich wohl schliessen zu dürfen, dass das Acetat des Eisenoxydes 1,4 mal intensiver ist, als das Formiat und dass bei gewisser Verdünnung Ameisensäure nur 35 Atome Ferridsulfat zersetzt, wenn die äquivalente Menge Essigsäure 100 Atome zersetzt; allein ich bin noch weit davon entfernt, für das Energieverhältniss beider Säuren eine allgemeine Formel entwickeln zu können.

Ueber die Geneigtheit des Ferridacetats, in essigsaurer Lösung basisches Salz zu bilden, habe ich früher schon berichtet; dem Formiat ist dieselbe in noch viel höherem Grade eigen.

Hierzu kommt, dass auch neutrales Ferridsulfat und dessen Verbindung mit Alkalisulfat (z. B. Ferridammonsulfat oder Ammoniumalaun) durch Wasser theilweise in basisches Salz (und freie Säure?) zerlegt werden.

Und leider kenne ich bis jetzt weder für die eine noch für die andere Art basischer Verbindungen einen Weg, ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Hieraus folgt, dass gegenwärtig das Energieverhältniss der beiden Säuren, der Ameisen- und Essigsäure nur an solchen Lösungen studirt werden kann, welche als frei von basischen Verbindungen anzunehmen sind.

Im Nachstehenden beschränke ich mich hauptsächlich auf Mittheilung der Untersuchungen, durch welche nachgewiesen werden sollte, welchen Antheil an der Färbung der früher erwähnten mit Essigsäure versetzten Lösungen von Eisenammonalaun die gleichzeitig vorhandenen basischen Eisenoxydverbindungen hatten.

Die hierbei in Betracht kommenden Lösungen sind:

Wässerige Lösung von Ferridammonalaun,

V,	19,3	Grm.	= 0,04	Atom *)	Alaun mit Wasser auf 100 C.C.
V, a)	1,93	„	= 0,004	„	
V, b)	12,85	„	= 0,0267	„	

*) Wenn H = 1 Grm.

Essigsaure Lösung von Ferridammonalaun,

	Alaun	Essigsäure mit Wasser auf 100 C.C.	Essigsäure auf 1 Atom Eisenoxyd
VII, 1	19,3 Grm. = 0,04 At.*)	plus 0,428 At.*)	10,71 At.
2		„ 0,171 „	4,28 „
3		„ 0,642 „	32,13 „
4	9,65 „ = 0,02 „	„ 0,428 „	21,42 „
5		„ 0,214 „	10,71 „
6		„ 0,086 „	4,28 „
7	0,965 „ = 0,002 „	„ 0,064 „	32,13 „

Wässerige Lösung von Ferridsulfat,

VI,	37,2 Grm. = 0,1861 At.*)	wasserfreies Ferridsulfat mit Wasser auf 100 C.C.
a)	3,72 „ = 0,0186 „	
b)	5,70 „ = 0,0285 „	
c)	8,42 „ = 0,0421 „	

Essigsaure Lösung von Ferridsulfat,

	Sulfat	Essigsäure mit Wasser auf 100 CC.
VI, d)	4,21 Grm. = 0,0210 At.*)	plus 0,642 At.*)
e)	0,42 „ = 0,0021 „	„ 0,064 „

Schwefelsaure Lösung von Kobaltvitriol,

II, c) 5,61 Grm. = 0,04 At.*) Vitriol mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 C.C.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass selbst die Lösung VII, 3 mit dem höchsten Essigsäuregehalt nicht ganz die Nüance reinen Ferridacetats besass, sondern etwas, obgleich nur sehr wenig, gelber als dieses war. Sie gab während des Winters bei niedrigem Sonnenstand mit einer für Ferridacetat abgepassten Complementärplatte ein etwas grünliches, bei höherem Sonnenstand im Sommer aber ein fast farbloses Neutralisationsbild, während dasjenige des Ferridacetats um diese Zeit schwach röthlich erschien. Mit Hülfe dieser Complementärplatte wurden obige essigsaure Eisenammonalaunlösungen VII, 1—7 nebst den wässrigen Lösungen des Alauns V und des Ferridsulfats VI c, den 6. Juni 1866 früh $^1/_2$7 bis gegen 9 Uhr der chromometrischen Prüfung unterworfen und ihr gegenseitiger Farbenabstand durch Kobaltlösung II c gemessen.

*) Wenn H = 1 Grm.

Nachstehende Tabelle giebt ein Bild des Versuchs.

		Objectlösung		ergänzende Kobaltvitriollösung	neutralisirte Eisenlösung	
		Name	Gehalt		Höhe	Atomconstante
essigsaure Lösung	Eisenammonalaun	VII, 3	0,020 Atom.	0,00 Mm.	8,47 Mm.	0,1694
		4			10,70 „	0,2120
		7	0,002	0,50 „	100,13 „	0,2002
		1	0,040	1,55 „	7,36 „	0,2944
		5	0,020		17,19 „	0,3438
		2	0,040	7,40 „	14,68 „	0,5872
		6	0,020	8,28 „	31,27 „	0,6254
wässerige		V,	0,040	15,20 „	51,31 „	2,0524
		Sulfat VI, c	0,042		60,95 „	2,5660

Die Farbenneutralisation war bei allen Nummern sehr befriedigend vollständig; der bei VII, 4 im Vergleich mit VII, 3 verbleibende grünliche Farbenrest war höchst unbedeutend.

Aus vorstehender Zusammenstellung erhellt, dass die mit Essigsäure versetzten Feridammonsulfatlösungen ziemlich verschieden nüancirt sind. VII, 6 enthält 0,6 Kobaltatomconstante weniger Roth als die 0,09 Atomconstante Ferridacetat, an deren Complementärplatte die Messung vorgenommen wurde, und nähert sich bis über den halben Abstand den nicht mit Essigsäure versetzten Lösungen V (des Eisenalauns) und VI c (des Ferridsulfats).

Die Färbung der letzten beiden Lösungen V und VI c darf nicht dem Ferridsulfat oder reinem Eisenalaun zugeschrieben werden, sondern gehört basischen Verbindungen zu, welche durch Einwirkung des Lösungswassers entstanden sind.

In ähnlicher Weise muss die Farbenverschiedenheit der verschiedenen essigsauren Lösungen des Eisenalauns erklärt werden und die Mengen ergänzender Kobaltvitriollösung geben uns einen Massstab für das Verhältniss der beigemischten basischen Ferridsalze an die Hand.

Wenn 15,2 Mm. der Kobaltlösung II c erfordert werden, damit eine von Acetat völlig freie Eisenalaunlösung die Com-

plementärplatte des (fast) reinen Ferridacetats in VII, 3 ohne Farbenrest neutralisiren, so zeigt 1 Mm. der ergänzenden Kobaltlösung an, dass $\frac{1}{15,2} = 0,0658$ die Complementärplatte für Neutralisation von basischem Salz verwendet und die Neutralisation von reinem Ferridacetat entzogen worden sind.

Hiernach sind von der Intensität der Complementärplatte zur Neutralisation von

basischem Ferridsalz verwendet worden				reinem Ferridacetat verblieben
in Lösung VII, 3, 4	0,0	$\times$ 6,58 =	0,0 p.C.	100,0 p.C.
7	0,5		3,3 „	96,7 „
1, 5	1,55		10,2 „	89,8 „
2	7,4		49,3 „	50,7 „
6	8,28		54,5 „	45,5 „
V,	15,2		100,0 „	0,0 „

Der Quotient von 100, getheilt durch die Zahlen der letzten Columne, ist der Coëfficient, mit welchem die wirksame Flüssigkeit oder die Atomconstanten der Objectlösungen multiplicirt werden müssen, wenn man wissen will, in welchem gegenseitigen Verhältniss die verschiedenen Objectlösungen die gleiche Menge reines Ferridacetat d. d. die zur Neutralisation der *ganzen* Complementärplatte nöthige Menge enthalten.

Diese Berechnung führt zu dem Ergebniss, dass mit Rücksicht auf neutrales Ferridacetat:

8,47	Mm. VII,	3	mit	0,1694	Atomconstante
10,60	„	4	„	0,2120	„
103,50	„	7	„	0,2070	„
8,20	„	1	„	0,3279	„
19,15	„	5	„	0,3830	„
27,86	„	2	„	1,145	„
68,80	„	6	„	1,376	„

coloräquivalent sind.

In dem früheren Berichte über die Einwirkung der Essig-

säure auf Eisenalaunlösungen sind alle Beobachtungen auf die Lösung VII, 5 als Einheit überrechnet worden.

Mit Beibehaltung dieser Einheit wird

für die Lösungen

VII, 3 4 7 1 5 2 6

das Verhältniss der Atomconstanten

0,442 0,553 0,540 0,855 1,000 3,00 3,59

das Verhältniss der Intensitäten

2,26 1,81 1,85 1,17 1,00 0,333 0,279

und *bei dem Verhältniss der Essigsäure relativ zum Eisenoxyd* von

3,0 2,0 3,0 1,0 1,0 0,4 0,4

das Verhältniss der Wirkung der Essigsäure

0,753 0,905 0,617 1,170 1,000 0,833 0,700.

Der Grund für die verschiedene Wirkung der Essigsäure ist aus dieser Aufstellung nicht leicht zu erkennen, wird es aber, wenn wir hinzulegen

das Verhältniss des Essigsäuregehaltes relativ zur Gesammtlösung

3,0 2,0 0,3 2,0 1,0 0,8 0,4

und die Versuchszahlen nach dem aufsteigenden Essigsäuregehalt ordnen:

Essigsaure Eisenlösung		Essigsäure		
		Gehalt relativ zu		
Name	Eisengehalt in 100 C.C.	Eisenoxyd	Gesammtlösung	Wirkung
VII, 7	0,002 Atom	3,00	0,30	0,617
6	0,020 „	0,40		0,700
2	0,040 „	0,40	0,80	0,833
5	0,020 „	1,00		1,000
1	0,040 „	1,00	2,00	1,170
4	0,020 „	2,00		0,905
3	0,020 „	3,00		0,753

Nach dieser Aufstellung finden wir durch Vergleichung der beiden letzten Columnen, dass die Essigsäure mit steigender Energie auf die Lösungen 7, 6, 2, 5 und 1, von hier aus aber auf die Lösungen 4 und 3 mit fallender Energie gewirkt

hat, also nicht in directem oder parallelem Verhältnisse zur Concentration, sondern so, dass die Wirkungen, wenn sie auf eine nach den Concentrationsgraden eingetheilten Abscissenachse als Ordinaten aufgetragen und ihre freien Endpunkte durch eine Linie verbunden werden, eine Curve mit dem Culminationspunkt bei VII, 1 bilden.

Hieraus folgt, dass die Energie der Essigsäure, mit welcher sie Ferridammonsulfat in wässriger Lösung zerlegt, bei den Concentrationsverhältnissen der Lösung VII, 1 am grössten ist und von hier aus sowohl mit zunehmender als abnehmender Concentration kleiner wird. Das Verhältniss der Essigsäure zum Ferridammonsulfat ist indess nicht ohne Einfluss, denn bei gleichem Gehalt an Essigsäure aber doppeltem an Eisenoxyd sind in Lösung 1 30 p.C. mehr Ferridacetat entstanden als in Lösung 4.

Um den Einfluss der Verdünnung oder mit anderen Worten: der vorhandenen Wassermenge deutlicher zu machen, füge ich hier eine Tabelle über die Zusammensetzung der besprochenen essigsauren Ferridammonsulfatlösungen bei.

Zusammensetzung der essigsauren Eisenalaunlösungen.

Lösung	Eisenalaun		Essigsäurehydrat	Wasser	auf Alaun 1 Grm.	auf Alaun 1 C.C.	auf 1 C.C. Essigsäure
	Grm.	C.C.	C.C.	C.C.	kommen Wasser		
VII, 7	0,965	ca. 0,5	3,75	ca. 96	ca. 100	ca. 200	26
6	9,65	„ 5,0	5,0	„ 90	„ 9,3	„ 18	18
2	19,30	„ 10,0	10,0	„ 80	„ 4,1	„ 8	8
5	9,65	„ 5,0	12,5	„ 83	„ 8,5	„ 17	6,6
1	19,30	„ 10,0	25,0	„ 65	„ 3,4	„ 6,5	2,7
4	9,65	„ 5,0	25,0	„ 70	„ 7,2	„ 14	2,8
3	9,65	„ 5,0	37,5	„ 58	„ 6,0	„ 12	1,6

Wenn wir von der Gegenwart des Ammonsulfats (welches wir später als Bundesgenosse des Wassers kennen lernen werden) im Eisenalaun absehen, so haben wir in den vorliegenden 7 Lösungen Schwefelsäure, Eisenoxyd, Essigsäure und Wasser in Action.

Schwefelsäure und Eisenoxyd geben eine im wasserfreien Zustande sehr stabile Verbindung. Durch zugesetztes Wasser werden die Atome der Schwefelsäure und des Eisenoxyds räumlich getrennt und die gegenseitige Anziehungskraft muss im quadratischen Verhältniss der räumlichen Auseinanderrückung abnehmen. Diese Abschwächung der chemischen Verwandtschaft wird noch gesteigert durch die Verwandtschaft des Wassers zum Eisenoxyd und der Schwefelsäure; in dem Masse, als diese von einander gerückt werden, kommen sie in innigere Berührung mit dieser grösseren Wassermasse; es entsteht ein immer mehr gewässertes Eisenoxydsalz mit abnehmendem Schwefelsäuregehalt und ein immer mehr gewässertes Schwefelsäuresalz mit abnehmendem Eisenoxydgehalt.

Die Verwandtschaft des Eisenoxyds zur Essigsäure ist geringer als die zur Schwefelsäure. Ferridacetat verliert schon bei freiwilligem Verdunsten seiner (essigsauren) Lösung einen grossen Theil der Säure und wird bei Verdünnung mit Wasser bei weitem schneller zersetzt als das Sulfat.

Wenn in einer Lösung, welche Eisenoxyd, Schwefelsäure und Essigsäure enthält, das Eisenoxyd zur Hälfte als Sulfat, zur Hälfte als Acetat auftreten soll, wie es nahezu in Lösung VII, 3 der Fall ist, so muss die Menge der Essigsäure ein Vielfaches von der der Schwefelsäure sein; in unserem Falle kommen in runder Zahl 10 At. der ersteren auf 1 At. der letzteren. Dadurch sind die Atome des Eisenoxyds und der Schwefelsäure räumlich so weit getrennt, die des Eisenoxyds und der Essigsäure aber in so innige Berührung mit einander gerückt, dass die ursprünglich sehr verschiedenen Anziehungen ins Gleichgewicht gebracht sind.

Bei zehnfacher Verdünnung mit Wasser, vgl. Lösung VII, 7, wird die Verwandtschaftskraft des Acetats in grösserem Verhältniss gelockert, als die des Sulfats und es erfolgt eine Rückbildung dieses letzteren.

Das Gleiche geschieht bei sehr gesteigerter Concentration; wenn man eine concentrirte Lösung von Ferridsulfat mit 32 At. Essigsäurehydrat vermischt, bildet sich kein Acetat,

sondern das Sulfat scheidet sich als Fällung aus, der Essigsäure das Wasser überlassend.

In Lösung VII, 5 mit gleicher Alaunmenge, als 3 aber nur $^1/_3$ Essigsäure ist absolut: über die Hälfte weniger, relativ zur Essigsäure: $^4/_3$ mehr Acetat entstanden.

Sowohl nach Zusammensetzung als Wirkung steht Nr. 4 zwischen Nr. 3 und 5.

Nr. 1 unterscheidet sich von Nr. 5 durch über die Hälfte geringeren Wassergehalt; bei diesem hat die Essigsäure relativ zu sich am stärksten gewirkt.

Ganz gleichen Effect des Wassergehaltes beobachten wir zwischen den Lösungen 6 und 2; in beiden Fällen ist die Wirkung der Essigsäure um 17 p.C. gestiegen, bei Verminderung des Wassers auf etwas unter die Hälfte.

In der bevorstehenden Discussion ist von der Annahme ausgegangen worden, dass die Essigsäure kein basisches, sondern nur neutrales Ferridacetat gebildet habe. Diese Annahme kann nicht ganz richtig sein, wenn nicht, was ziemlich unwahrscheinlich ist, Essigsäure die Entstehung von basischem Ferridsulfat mehr begünstigt als Wasser.

Wir finden nämlich, dass die wirksame Säule der essigsauren Lösung VII, 2 fast nur $^1/_4$ (genauer $^{1468}/_{5131}$) von derjenigen der wässrigen Lösung V beträgt, aber nach dem Bedarf an ergänzender Kobaltlösung nahezu die Hälfte (genauer $^{74}/_{152}$) so viel basischen Ferrids enthält. Die Alaungehalte sind gleich, der Wassergehalt in V um $^1/_8$ grösser als in VII, 2.

Es ist daraus zu schliessen, dass ausser neutralem Acetat, trotz freier Essigsäure und Schwefelsäure, auch basisches Acetat vorhanden ist, und zwar nicht nur in Nr. 2, sondern auch in Nr. 6, 5, 1 und 7.

Dass Nr. 3 und 4 etwas weniger roth als reines Ferridacetat sind, beruht vielleicht weniger auf Gegenwart von basischem Ferrid als specifischer schwach grünlicher Färbung des beigemengten neutralen Ferridsulfats.

In die S. 196 gegebene Zusammenstellung der unmittelbaren Versuchsresultate ist die Lösung VI, c aufgenommen, welche in der Zusammensetzung von der Lösung V sich dadurch unterscheidet, dass sie reines Ferridsulfat, nicht gemengt mit Ammonsulfat, enthält. Die Farbennüance ist gleich, dagegen die Intensität der Alaunlösung um $^1/_4$ grösser als diejenige der reinen Sulfatlösung, woraus hervorzugehen scheint, dass Ammonsulfat die Verbindung zwischen Eisenoxyd und Schwefelsäure in ähnlicher Weise lockert als diess Wasser thut.

Ich habe den Gegenstand etwas weiter verfolgt; meine zeitherigen Beobachtungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst mit Berechnung auf Nr. V als Einheit:

Wässerige Lösung von		Atom Eisen in 100 C.C.		Atomconstante		Intensität	
Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat
—	VI	—	0,1861	—	2,65	—	0,377
—	VI c	—	0,0421	—	1,25—1,18	—	0,80—0,85
V	—	0,0400	—	1,00	—	1,00	—
—	VI b	—	0,0285	—	0,974	—	1,03
V b	—	0,0267	—	0,81	—	1,23	—
—	VI a	—	0,0186	—	0,808	—	1,24
V a	—	0,0040	—	0,364	—	2,75	—

Die Lösungen des reinen Ferridsulfats sind durchgehends weniger intensiv, demnach weniger zersetzt, als die des Ferridammonsulfats. Es steigt jedoch bei 10facher Verdünnung die Intensität und Zersetzung der (sehr concentrirten) Sulfatlösung auf das 3,3fache, diejenigen der (verdünnteren) Alaunlösung nur auf das 2,75fache, wonach das Ammonsulfat bei grosser Verdünnung indifferent zu werden scheint.

Die Frage, ob der eben behandelte Unterschied zwischen Lösungen des Ferridammonsulfats und reinen Ferridsulfats auch bei Bildung von Ferridacetat durch zugesetzte Essig-

säure zur Geltung komme, ist durch einige Versuche folgendermassen entschieden worden:

Essigsaure Lösung von		Atom Eisen in 100 C.C.		Atomconstante		Intensität	
Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat
—	VId	—	0,021	—	0,200	—	5,0
VII,3	—	0,020	—	0,166	—	6,0	—
—	VIe	—	0,0021	—	0,206	—	4,9
VII,7	—	0,0020	—	0,200	—	5,0	—

Bei einem Gehalt von 0,02 At. Eisen (H = 1 Grm.) in 100 C.C. zeigen die essigsauren Lösungen genau dieselben Intensitätsverschiedenheiten als die wässrigen Lösungen. Bei zehnfacher Verdünnung sind sie dagegen fast ganz gleich intensiv, weil die Verdünnung auf die Intensität der reinen Sulfatlösung fast gar nicht einwirkt, dagegen die der Alaunlösung von 6 auf 5 herabdrückt.

Es ist hiernach ein intimer Zusammenhang zwischen der Einwirkung des Wassers und derjenigen der Essigsäure auf reines Ferridsulfat und das mit Ammonsulfat vergesellschaftete nicht zu verkennen.

Das Wasser lockert den Zusammenhang zwischen Eisenoxyd und Schwefelsäure in oben erwähnter Weise. In derselben Richtung wirkt anfänglich das Alkalisulfat des Alauns, indem es theilweise in Bisulfat übergeht; bei starker Verdünnung scheint letzteres wieder in Monosulfat und gewässerte Schwefelsäure zu zerfallen. Die hinzukommende Essigsäure findet bereits den Zusammenhang zwischen Eisenoxyd und Schwefelsäure geschwächt, tritt als ein neuer Schwerpunkt für die Anziehungskraft des Eisenoxyds auf und ruft eine neue Gleichgewichtslage der Atome hervor.

Die hierdurch veranlassten Reactionen sind ebensowohl von der herrschenden Temperatur abhängig als sie zum Abschluss eine gewisse Zeit beanspruchen. In den oben beschriebenen Versuchen hat die Temperatur nur wenig zwischen 17 — 20° C. geschwankt. Der Einfluss der Zeit dagegen ist

noch nicht näher erörtert worden; er scheint nur in den wässrigen, nicht in den essigsauren Lösungen von solcher Bedeutung zu sein, dass je nach dem Alter der Lösungen das Intensitätsverhältniss derselben sich ändert. Nach einer gewissen Zeit scheidet sich aus den sehr verdünnten Lösungen basisches Eisensalz unlöslich ab.

XXXI.

Ueber einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats.

Von

Prof. A. Müller in Stockholm.

Von der neuerdings in Milchwirthschaften vielfach in Anwendung gekommenen Orlean- oder Annattolösung war mir theils eine in Schweden dargestellte, theils eine aus England („Nicholl's fluid annatto") bezogene Probe zur Untersuchung übergeben worden. Beide Proben bildeten eine tief braungelbe Lösung mit dem eigenthümlich urinösen Geruch; beim Umschütteln in farbloser Glasflasche erschien die eben benetzte Glaswand satter gelb nach der englischen, als nach der schwedischen Probe, woraus, bei Annahme gleicher Flüssigkeit *), auf grössere Intensität der ersteren zu schliessen war. Nach gleich starker Verdünnung mit Wasser war die schwedische Probe unverkennbar schwächer gefärbt als die englische.

Das spec. Gew. des englischen Annatto war 1,105, des schwedischen 1,166, beide bei ungefähr 16° C.

Beide waren stark alkalisch, durch überwiegendes Kalihydrat; durch Säuren wurden sie gefällt. Die Fällung gab mit Schwefelsäurehydrat die für Orlean charakteristische Blaufärbung.

Der alkalimetrische Werth des englischen wurde = 6,3, der des schwedischen = 7,8 p.C. Kaliumoxyd (KO) gefunden.

*) Bei verschiedener Consistenz würde ein Schluss auf den Farbengehalt trügerisch sein.

Beide Annattoproben waren zu concentrirt für die chromometrische Analyse in meinen Apparaten und wurden desshalb mit Wasser auf das 15-fache Volum, das englische Annatto dann zu einem Theil abermals auf das 5-fache, also im Ganzen auf's 75-fache verdünnt. Nach 4-tägiger Verwahrung in einem ungeheizten Zimmer gelangten sie den 12. December 1866 zur Analyse.

Ich benutzte die Gelegenheit, die beiden Annattoproben nicht blos unter sich chromatisch zu vergleichen, sondern auch ihr Verhältniss zu den von mir bereits früher untersuchten verwandten Farblösungen des Ferridacetats, Extractbrauns und der Chromsäure zu ermitteln.

Zur chromatischen Neutralisation dienten theils *Complementärcombinationen* (von buntem Glas) für Ferridacetat und Caramel (braunen Zuckersyrup),

theils eine *ammoniakalische* Lösung von *Kupfervitriol,* nämlich die früher erwähnte VII, 5, mit 0,024 Atom Kupfer (H = 1 Grm.) und 0,040 Atom „freiem" Ammoniak in 100 C.C. Lösung.

Als homogochromatische Vergleichslösungen wählte man theils stark saures

Ferridacetat (XI), erhalten durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit starker Essigsäure und mit einem chromometrischen Werth von 0,003356 Atom F_2O_3 in 100 C.C., theils mehrere

Kaliumbichromatlösungen, nämlich If, wässrige Lösung von 0,0004487 Atom KCr_2O_7 in 100 C.C.

Id, 0,000673 Atom KCr_2O_7 mit verdünnter Schwefelsäure von 1,1 p.C. SO_3-gehalt auf 100 C.C., und

Ih, eine 20-fache Verdünnung von Id mit Wasser, also mit 0,00003343 Atom KCr_2O_7 in 100 C.C.

Die verbleibenden Farbenreste wurden theils durch eine *Kobalt-,* theils *Nickelvitriollösung* beseitigt,

erstere IIb, enthielt in 100 C.C. 0,16 Atom Kobalt mit nahezu 5 p.C. freier Schwefelsäure,

letztere Ia 0,20 Atom in neutraler Lösung.

Die Auffindung des Neutralisationspunktes wurde durch

Einschaltung einer sehr schwach blauen Contrastscheibe erleichtert.

Zur Verdeutlichung meiner Untersuchungsmethode gebe ich in der beigelegten Tabelle eine vollständige Abschrift der gemachten Aufzeichnungen (S. 208).

Zum Verständniss der Tabelle sei Folgendes erwähnt:

Die erste Columne giebt die Stunde der Beobachtung an; es geschieht diess sowohl, um die Reihenfolge der Beobachtungen als den Einfluss des Sonnenstandes auf die Färbung zu zeigen.

Die Correctionen der 6. Columne entspringen aus der Stellung des Indexröhrchens zum Scalencylinder; — 1,08 Mm. z. B. bedeutet, dass der Nullpunkt des Nonius 1,08 Mm. über dem Nullpunkt der Millimeterscala steht, wenn die Bodenplatten des Indexröhrchens und des Objectcylinders sich berühren, dass also die Unterfläche der Bodenplatte des Indexröhrchens 1,08 Mm. unter der Oberfläche der Bodenplatte des Objectcylinders sich befinden würde, wenn die Nullpunkte des Nonius und der Millimeterscala zusammenfallen. + 80,1 Mm. dagegen bedeutet, dass bei Coïncidenz der genannten Nullpunkte der kürzeste Abstand der beiden Bodenplatten 80,1 Mm. beträgt, dass also das Indexröhrchen 80,1 Mm. tiefer als bei der Coïncidenz der beiden Nullpunkte eingeschoben werden müsste, um auf der Bodenplatte des Objectcylinders aufzutreffen. Man liest um die Minusgrössen zu hoch, um die Plusgrössen zu niedrig ab und muss eben danach corrigiren.

Als „gefunden" gilt die Correction, wenn der Abstand zwischen den Bodenplatten des Indexröhrchens und des Objectcylinders während der chromometrischen Beobachtungen ermittelt worden ist; als „berechnet", wenn sie aus früheren Bestimmungen über die Dimensionen des Apparates und seiner Theile, im Zusammenhang mit den jeweilig „gefundenen" Correctionen, abgeleitet worden ist. Für derartige Berechnungen hat man in besonderen Tabellen die relative Höhe der Bodenplatte der vorhandenen Objectcylinder, sowie die Länge sowohl der verschiedenen Indexröhrchen, als der „Verlängerungscylinder" übersichtlich einzutragen.

Sollte der erste und letzte Strich des Nonius nicht genau

mit den entsprechenden Strichen der Scala coïncidiren, so muss natürlich auch für diesen Fehler eine Correction, wenigstens für sehr intensive Farbenlösungen, eintreten.

Die Höhe der in Anwendung gekommenen „Ergänzungsfarbe“ hat hier, wie früher, aus der Anzahl der in einem calibrirten Objectcylinder eingemessenen C.C. Lösung berechnet werden müssen; leider ist diese Methode nicht nur beschwerlich, sondern auch wegen Langsamkeit weniger genau als Einstellung mittelst eines Indexröhrchens oder massiven Glascylinders sein würde.

Bei Untersuchung des 15-fach verdünnten englischen Annatto, 11 Uhr, ist in der Columne des „Farbenrestes“ bemerkt: „stark abschattirt“. Es erschien nämlich bei der verzeichneten tiefsten Einstellung des Indexröhrchens, ohne Benutzung einer Contrastplatte, das Gesichtsfeld an der einen Kante kaum gelblich, fast weiss, an der entgegengesetzten aber tief dunkelblau, mit allmählicher Verwaschung der Färbungsextreme. Bei kaum merklicher Hebung (0,01 Mm.?) des Indexröhrchens trat die gleiche Farbenerscheinung für Gelb ein. Ursache dieser Erscheinung ist ein Mangel im Parallelismus der Bodenplatten des Indexröhrchens und des Objectcylinders, meist in Folge einer etwas parallactischen Stellung des Indexröhrchens. Bei sehr intensiven Lösungen braucht die grösste Abweichung vom Parallelismus nicht einmal 0,01 Mm. zu betragen, um gleichwohl sehr starke Farbencontraste zu veranlassen. In solchen Fällen ist es richtiger, den Neutralisationspunkt nicht aus dem Mittel zweier Contrastbeobachtungen, sondern einseitig aus der höheren abzuleiten.

Unter den Messungen der Chromsäurelösungen ist die der Lösung Ih als Beispiel für Messungen sehr verdünnter Lösungen hier aufgenommen worden. Zur vollen Neutralisation von 11,8 Mm. Kupferlösung VII, 5 und 5,3 Mm. Kobaltlösung IIb würde eine über 650 Mm. hohe Säule der Lösung Ih erforderlich gewesen sein.

Durch Anwendung der mehr Licht verschluckenden Glascombination wurde der Bedarf auf $^2/_3$ herabgedrückt; von diesem sind aus Rücksichten auf die Construction des Chromometer B abermals zwei Drittheile durch die einge-

Chromatisches Verhältniss von Annato zu Ferridacetat und Ka

Sonnenaufgang 9 Uhr 20 Minuten. Himmel ausnehmend rein bis nach 12 Uhr;
den Himmel nahezu ganz überzogen,

Beobachtungs-stunde	Analyt. Object: Name	Analyt. Object: Gehalt	Chromometer	Objectcylinder	Correction	Complementirende: Hauptfarbe	Complementirende: Ergänzungs-farbe
10 Uhr	Ferrid-acetat XI	0,003356 Atom Fe_2O_3 in 100 C.C.	Chromometer A.	II	— 6,25 Mm. Siehe 1/4 12 Uhr	Neuere Ferrid-acetat-Combination	
1/4 11 Uhr	Schwed. Annatto verdünnt	1/15		G	— 7,6 Mm. ber.	Caramelcombination III	
	Englisches Annatto verdünnt	1/75		F	— 6,88 Mm. ber.		
1/2 11 Uhr						11,84 Millim. Ammoniakal. Kupfervitriollösung VII,5	Kobaltvitriol IIb 2,38 Mm.
							3,12 Mm.
3/4 11 Uhr	Schwed. Annatto verdünnt	1/15		G	— 7,16 Mm. ber.		3,33 Mm.
11 Uhr	Englisches Annatto verdünnt	1/15		F	— 6,88 Mm. gef.		3,86 Mm.
1/4 12 Uhr	Ferrid-acetad XI	0,003356 Ac. Fe_2O_3 in 100 C.C.		II	— 6,25 Mm. gef.	Neuere Ferridacetatcombination	

liumbichromat nach den Beobachtungen vom 12. December 1866.

$^1/_4$2 Uhr stand die Sonne zwischen 2 leichten Schleierwolken, welche allmählich aber nach 3 Uhr wieder verschwanden.

Einstellung abgelesene	Einstellung Mittelwerth	neutralisirte Objectsäule	Constante	Einstellungsfarbe	Farbenrest	Helligkeit
28,5 Mm. 29,3 „ 28,7 „ 29,0 „	28,87 Mm.	22,6 Mm.	Atomconst. 0,0759	blau gelb bläulich gelblich	schwach-röthlich	licht-schwach
8,5 Mm. 8,4 „	8,45 Mm.	1,29 Mm.	Constante 0,086	gelb blau	grün	gute Helligkeit
8,55 Mm. 8,68 „	86,15 Mm.	1,72 Mm.	Constante 0,0232	blau gelb		
9,05 Mm. 9,15 „	9,10 Mm.	2,22 Mm.	Constante 0,030	bläulich gelblich	schwach grünlich	
9,05 Mm.	—	—	—	bläulich	kaum grünlich	
9,05 Mm. 9,18 „	9,115 Mm.	2,24 Mm.	Constante 0,030	blau gelb	sehr rein	
8,70 Mm. 8,85 „	8,775 Mm.	1,615 Mm.	Constante 0,108	blau gelb	schwach grünlich	
8,65 Mm. 8,73 „	8,69 Mm.	1,53 Mm.	Constante 0,102	blau gelb	schwach röthlich	
7,35 Mm. 7,34 „	7,35 Mm. —	0,47 Mm.	Constante 0,031	gelb blau	stark abschattirt	
30,22 Mm. 29,09 „ 29,6 „	29,63 Mm.	23,4 Mm.	Atomconst. 0,0784	gelb blau neutral	schwach röthlich	licht-schwach

Beobachtungsstunde	Analyt. Object: Name	Analyt. Object: Gehalt	Chromometer	Objectcylinder	Correction	Complementirende: Hauptfarbe	Complementirende: Ergänzungsfarbe
1/4 12 Uhr	Ferridacetat XI	0,003356 Ac. Fe_2O_3 in 100 C.C.	Chromometer A.	II	— 6,25 Mm. gef.	11,84 Mm. Amm.-Kupfervitriollösung VII,5	Nickelvitriol Ia: 3,0 Mm. / 3,6 Mm.
12 Uhr	Kaliumbichromat I, f.	0,000449 Atom Salz in 100 C.C.		III	— 6,60 Mm. ber.	11,84 Millim. Ammoniakal-Kupfervitriollösung VII,5	Kobaltvitriollösung IIb: 5,0 Mm. / 5,15 Mm. / 5,32 Mm.
1/2 1 Uhr	Kaliumbichromat I, d,	0,000673 Atom Salz in 100 C.C.		G	— 6,17 Mm. ber.		
3/4 1 Uhr	Kalium bichromat I, f.	0,000449 Atom Salz in 100 C.C.	Chromometer B.	III	— 1,08 Mm. ber.	Neuere Ferridacetatcombination	6,1 Mm.
1 Uhr	Kaliumbichromat I, h. plus 19,55 Mm. I, f.	0,0000336 Atom Salz in 100 C.C.		4. Verlängerung	— 0,4 Mm. ber. + 80,5 Mm. ber. 80,1 Mm. ber.		
1/4 2 Uhr	Ferridacetad XI	0,003356 At. Fe_2O_3 in 100 C.C.		II	— 0,73 Mm. ber.		
—	—	—		IV	— 1,09 Mm. gef.	—	—

Einstellung abgelesene	Einstellung Mittelwerth	neutralisirte Objectsäule	Constante	Einstellungsfarbe	Farbenrest	Helligkeit
36,7 Mm. 37,4 „	37,05 Mm.	30,80 Mm.	—	bläulich gelblich	röthlich	sehr düster, Farben schwer zu erkennen
38,0 Mm. 37,0 „	37,50 Mm.	31,25 Mm.	Atomconst. 0,1048	gelb blau	grau	
51,5 Mm.	—	—	—	—	grünlich	gute Helligkeit
52,2 Mm. 53,3 „	52,75 Mm.	46,15 Mm.	—	blau gelb	schwach grünlich	
52,5 Mm. 53,3 „ 53,0 „	52,9 Mm.	46,3 Mm.	Atomconst. 0,0208	bläulich gelblich kaum gelbl.	reine Neutralisation	
38,2 Mm. 39,1 „ 39,7 „	39,0 Mm.	32,83 Mm.	Atomconst. 0,022	blau gelblich gelb		
30,2 Mm. 32,0 „ 31,0 „	31,1 Mm.	30,02 Mm.	Atomconst. 0,0135	blau gelb neutral		sehr hell
65,0 Mm. 68,0 „ 62,0 Mm.	65,0 Mm.	145,1 Mm. (19,55 I f.)	Atomconst. 0,01365	neutral gelblich bläulich		gut
23,2 „ 23,6 „ 22,8 „	23,2 Mm.	22,47 Mm.	Atomconst. 0,0754	neutral gelblich bläulich	graulich	düster
—	—	—	—	—	—	—

schalteten 19,5 Mm. der concentrirteren Chromsäurelösung If gedeckt worden, natürlich ist damit für Lösung Ih die Grenze der Beobachtungsfehler im Verhältniss von 2 zu 9 gestiegen.

Nach diesen, Methode und Apparat betreffenden Bemerkungen gehen wir zur Prüfung des sachlichen Inhalts der Tabelle über und besprechen zuvörderst

1) *den Chromatismus des Sonnenlichts.*

Die Wahl des Ferridacetats als Vergleichsobject für Annatto ist vorzüglich durch den Wunsch bedingt worden, Materialien zu sammeln, nach welchen die Färbung des Sonnenlichts zu verschiedenen Zeiten beurtheilt werden könnte. Es liegen hier drei Beobachtungen vor, nämlich von 10, $^1/_4$12 und $^1/_4$2 Uhr, mit den Atomconstanten 0,0759, 0,0784 und 0,0754.

Die Messung erfolgte mittelst einer constanten blauen Glascombination; wir müssen also schliessen, dass die Färbung des Sonnenlichts $^1/_4$12 Uhr blauer gewesen ist, als 10 und $^1/_4$2 Uhr, und zwar vorwaltend wegen des verschiedenen Sonnenstandes. Die Sonne erschien (nach meiner Uhr) 9 Uhr 20 Minuten über dem Horizont und hatte sich um 10 Uhr noch nicht viel darüber erhoben. Um $^1/_4$12 Uhr stand sie freilich, zufolge der Jahreszeit, auch nicht eben hoch am Himmel, aber war jedenfalls als aus dem Bereich der Morgenröthe zu betrachten. $^1/_4$2 Uhr stand sie wiederum tiefer, obwohl noch nicht so, als bei der ersten Beobachtung. Dass sie um diese Zeit ($^1/_4$2 Uhr) ebenso gelb als drei Stunden früher erschien, muss von der geringeren Reinheit der Luft abgeleitet werden. Die niedrigste Atomconstante verhält sich zur höchsten an diesem Tage wie 754 = 1 : 1,04. Am Vormittag des letztvergangenen 23. August 1866 war mit derselben Complementärcombination die neutralisirende Säule der Ferridacetatlösung IV zu 8,34 Mm., also die Atomconstante zu $\frac{0,808}{80} \times$ 8,34 = 0,0842 und somit 1,117mal grösser als im Minimum des 12. December 1866 gefunden worden. Am 13. Februar dieses Jahres ergab sich die Atomconstante des Ferridacetats zu 0,0818 und am 18. April zu 0,0844, an letzterem Tage

also fast identisch mit der Beobachtung vom 23. August vorigen Jahres. Weitere Mittheilungen bleiben für später vorbehalten.

2) Das *gegenseitige chromatische Verhältniss der beiden Annattolösungen* ist doppelt bestimmt worden, mit Hülfe sowohl der für Caramel abgepassten Glascombination III als der combinirten Kobalt- und Kupferlösungen.

Bei Complementation mit den Metalllösungen zeigte sich das englische Annatto etwas röther als das schwedische, indem letzteres mit der Complementärfarbe des ersteren einen schwach grünlichen Farbenrest gab. Sieht man hiervon ab, so ist das gefundene Intensitätsverhältniss zwischen dem englischen 75-fach verdünnten und dem schwedischen 15-fach verdünnten Annatto wie 1,615 zu 2,24 oder, auf unverdünnte Lösungen reducirt, gleich 0,108 : 0,030 = 100 : 28, letzteres unter der Annahme, dass das Verdünnungswasser keinen andern Einfluss auf die Farbe, als den einer räumlichen Vertheilung ausübt, dass also die Constante der käuflichen concentrirten Annattolösung durch die hier benutzte Verdünnung nicht verändert wird, oder, was praktisch noch wichtiger ist, dass die in sehr viel stärkerer Verdünnung in Käse oder Butter niedergeschlagenen Farbenmengen proportional den eben berechneten Intensitäten sind. Inwieweit diese Voraussetzung richtig ist, kann nur durch eine eingehende Untersuchung über den Chromatismus des Orleanfarbstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln entschieden werden. Die oben aufgeführte Messung des nur 15-fach verdünnten englischen Annatto ist wegen allzugrosser Concentration nicht ganz zuverlässig, deutet aber doch unverkennbar auf ziemliche Farbenconsistenz bei Verdünnung hin.

Die für Caramel abgepasste Glascombination neutralisirte die Annattofarbe nicht vollständig, sondern liess einen grünen Farbenrest; nichtsdestoweniger stimmen die auf möglichst gleichen Fasbenrest basirten Messungen recht gut mit derjenigen, welche bei vollkommener Farbenneutralisation mittelst der Metalllösungen erhalten worden sind; es wurde nämlich das Intensitätsverhältniss des englischen und schwedischen Annatto gefunden wie 100 : 27 statt wie oben 100 : 28.

3) *Die für die Chromsäurelösungen gefundenen Intensitätswerthe* zeigen, dass Zusatz von Schwefelsäure zu Kaliumbichromat die Intensität etwas, doch nicht bedeutend, abschwächt, indem die Intensitäten

der wässrigen Lösung f	sich verhalten wie	1,000
der schwächer *) schwefelsauren d		zu 1,022
und der stärker schwefelsauren h		zu 1,038

Die hierüber angestellten ausführlichen Untersuchungen werden Gegenstand einer besonderen Abhandlung sein.

4) *Ein Vergleich, der an complementirenden Glasplatten einerseits, und Metallösungen andererseits gefundenen Constanten* lehrt, dass letztere für Annatto die 1,27- und für Chromsäure die 1,54-fache Farbenmenge haben, in Untersuchung nehmen lassen. Der Grund liegt darin, dass die mir bisher zugänglichen Farbengläser hauptsächlich wegen Unreinheit der Oberfläche bei Weitem mehr Licht absorbiren, als die zwischen reinstem Spiegelglas eingeschlossenen Metalllösungen. Bezüglich des Unterschiedes, welcher zwischen der gläsernen Caramel- und Ferridacetatcombination hervortritt, ist zu bemerken, dass erstere intensiver ist als die letztere und zwar so, dass jene bei niedrigem Sonnenstand (also geschwächtem Licht) ein sehr lichtschwaches und dunkles Neutralisationsbild giebt, während umgekehrt das der Ferridacetatcombination bei hohem Sonnenstande (also gesteigertem Licht) zu lichtstark und blendend ist.

5) Für *Berechnung des chromatischen Abstandes zwischen Kaliumbichromat und Ferridacetat* liegen zweierlei Bestimmungen vor, die nur mit Zuziehung einer gläsernen Combination, die andere nur mit Metalllösungen ausgeführt. Aus der ersteren Bestimmung folgt, dass 0,0754 At. Ferridacetat coloräquivalent sind mit der Summe von 0,01347 At. Kaliumbichromat (I f) plus 0,976 At. Kobaltvitriol, alle Verbindungen in gleichem Volum und gleicher Flüssigkeitssäule.

Bemerkenswerth hiebei ist, dass Ferridacetat mehr Licht verschluckt, als die coloräquivalente Menge Kaliumbichromat plus Kobaltvitriol.

---

*) relativ zur Chromsäure.

Das Ferridacetat verdankt diesem Umstande seinen bräunlichen und gesättigten Farbenton; es scheint in seinem Innern eine lichtabsorbirende Complementation zweier oder mehrerer Farbestrahlen stattzufinden.

Die Messungen mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung statt der Complementärglascombination ergeben aus den 2 Gleichungen:

$$0{,}1048\,(\ddot{Fe}\bar{A}_3) + 0{,}72\,(\dot{Ni}\dddot{S}) + 0{,}284\,(\dot{Cu}\dddot{S}H_3N) = 0$$

und

$$0{,}0208\,(\dot{K}\dddot{Cr}_2) + 0{,}851\,(\dot{Co}\dddot{S}) + 0{,}284\,(\dot{Cu}\dddot{S}H_3N) = 0$$

dass

$$0{,}1048\,(\ddot{Fe}\bar{A}_3) + 0{,}72\,(\dot{Ni}\dddot{S}) = 0{,}0208\,(\dot{K}\dddot{Cr}_2) + 0{,}851\,(\dot{Co}\dddot{S}).$$

Wie oben erwähnt, ist indess die Bestimmung der linken Seite der Gleichung nicht sehr zuverlässig, weil die Färbung des Neutralisationsbildes wegen zu grosser Verdunklung nicht sicher zu erkennen und auch die Lichtquelle nicht ganz constant war; die in die Gleichung eingeführte Nickelmenge ist zu niedrig, wie aus nachstehenden Berechnungen hervorgeht.

Durch Multiplication der mittelst Complementärplatte erhaltenen chromometrischen Gleichung:

$$0{,}0754\,(\ddot{Fe}\bar{A}_3) = 0{,}01347\,(\dot{K}\dddot{Cr}_2) + 0{,}976\,(\dot{Co}\dddot{S})$$

mit 1,54, d. i. dem Intensitätsverhältniss zwischen der gläsernen Complementärplatte und der parallelen ammoniakalischen Kupfervitriollösung (siehe oben §. 4) erhält man

$$0{,}116\,(\ddot{Fe}\bar{A}_3) = 0{,}0208\,(\dot{K}\dddot{Cr}_2) + 1{,}50\,(\dot{Co}\dddot{S}).$$

Zieht man hievon ab die Gleichung:

$$0{,}1048\,(\ddot{Fe}\bar{A}_3) + 0{,}72\,(\dot{Ni}\dddot{S}) = 0{,}0208\,(\dot{K}\dddot{Cr}_2) + 0{,}851\,(\dot{Co}\dddot{S})$$

so verbleibt:

$$0{,}011\,(\ddot{Fe}\bar{A}_3) - 0{,}72\,(\dot{Ni}\dddot{S}) = 0{,}65\,(\dot{Co}\dddot{S})$$

oder

$$0{,}011\,(\ddot{Fe}\bar{A}_3) = 0{,}65\,(\dot{Co}\dddot{S}) + 0{,}72\,(\dot{Ni}\dddot{S}),$$

wonach 1 At. Ferridacetat coloräquivalent sein sollte mit einem Gemisch von 6 At. Kobaltsulfat und $6\frac{1}{2}$ At. Nickelsulfat, Summa $12\frac{1}{2}$ At. $\left.\begin{matrix}Co\\Ni\end{matrix}\right\}SO_4$

Unter günstigen Bedingungen ausgeführte directe Versuche haben aber gelehrt, dass die Coloräquivalenz mit Ferridacetat eine grössere Menge Nickel und eine kleinere Menge Kobalt-

sulfat, zusammen ungefähr die 17fache Atommenge des Ferridacetats, verlangt, worüber später ein Mehreres.

6) *Die chromatischen Abstände des Annatto vom Ferridacetat und Kaliumbichromat* lassen sich, da der Gehalt der Annattolösungen an reinem Farbstoff nicht bekannt ist, aus den vorliegenden Bestimmungen nur qualitativ berechnen.

Das Verhältniss zum Chromat wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$\text{x Annatto} + 0{,}53\,(\dot{C}o\ddot{S}) = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}85\,(\dot{C}o\ddot{S})$$

also

$$\text{x Annattofarbstoff} = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}32\,(\dot{C}o\ddot{S}).$$

Auf unverdünntes englisches Annatto bezogen bedeutet vorstehende Gleichung, dass 0,03 Mm. dieser Farblösung coloräquivalent sind mit der Farbensumme von 1 Mm. einer Kaliumbichromatlösung von 0,0208 At. Salz plus 1 Mm. einer Kobaltsulfatlösung von 0,32 At. (H = 1 Grm.), beides in 100 C.C.

Hieraus ergiebt sich mit Zugrundelegung der Gleichung:

$$0{,}116\,(\ddot{F}e\bar{A}_3) = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 1{,}50\,(\dot{C}o\ddot{S})$$

das chromatische Verhältniss zwischen Annatto und Ferridacetat zu

$$0{,}116\,(\ddot{F}e\bar{A}_3) - (1{,}50 - 0{,}32)(\dot{C}o\ddot{S}) =$$
$$0{,}116\,(\ddot{F}e\bar{A}_3) - 1{,}18\,(\dot{C}o\ddot{S}).$$

Die untersuchten Annattolösungen sind demnach röther als Kaliumbichromat, aber weniger roth als Ferridacetat; das Minus in letzterer Richtung beträgt fast das Vierfache vom Plus in ersterer.

7) Nach Untersuchungen über *den Farbenabstand zwischen Chromsäure und Platinchlorid* zu schliessen, ist letzteres, bis auf ein sehr geringes Plus von Roth, coloräquivalent mit Annatto.

8) Aus der Prüfung des *Annatto mit der Caramelcomplementärplatte* erhellt, dass Caramelbraun nicht unbedeutend röther ist als Annatto. Die aus der gewöhnlich im Handel vorkommenden Orlean erhaltene (alkalische) Farblösung nähert sich jedoch in Nüance dem Caramelbraun und ist sonach wahrscheinlich durch Humussubstanz verunreinigt.

XXXII.

Ueber Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohres und über Darstellung der Titansäure in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen.

Von

G. Rose.

(Monatsber. d. Berl. Akad. März 1867.)

Berzelius beschreibt in seinem berühmten Werke „von der Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie", in dem Abschnitt von den Reagentien die Eigenschaft des Borax mit gewissen Körpern zusammengeschmolzen, ein klares Glas zu geben, das bei der Abkühlung klar bleibt, aber wenn es gelinde in der äusseren Flamme erwärmt wird, vorzüglich durch abwechselndes hastiges Anblasen oder durch Flattern mit der äusseren Flamme undurchsichtig und milchweis wird, in einigen Fällen auch gefärbt erscheint. Er giebt diess an bei den alkalischen Erdarten, bei Yttererde, Beryllerde, den Ceroxyden, ferner bei der Zirkon-, Tantal- und Titansäure; doch ist dazu, wie er anführt, erforderlich, dass das Glas mit dem Oxyde bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Diese Erscheinung tritt aber nicht bloss bei dem Schmelzen gewisser Substanzen mit Borax ein, auch mit Phosphorsalz oder Soda geschmolzen geben manche Körper bei einem gewissen Sättigungsgrade oder bei einem bestimmten Hitzegrade in der inneren oder äusseren Flamme beim Erkalten plötzlich undurchsichtige Gläser; in dem Werke von Berzelius kann man viele Beispiele dieser Art finden, aber man kann die Erscheinung noch viel häufiger hervorbringen, als selbst hier angeführt ist. Wo Berzelius von dieser Erscheinung spricht, führt er sie nur an, um dadurch ein Mittel mehr zu haben, die Körper vor dem Löthrohr zu erkennen; die Ursache dieser Erscheinung giebt er nicht an. Ich habe gefunden, dass in all den Fällen, die ich untersucht habe, das Undurchsichtigwerden der Gläser bei der Schmelzung mit den Reagentien davon herrührt, dass in der geschmolzenen Masse sich Krystalle ausscheiden, die in den verschiedenen Fällen mehr oder weniger deutlich, in manchen Fällen aber überaus prachtvoll

sind. Da sie natürlich nur sehr klein sind, so kann man sie mit blossen Augen oder mit der Lupe nicht oder nur im Allgemeinen erkennen, ihre Form aber nicht näher bestimmen, und muss sie daher unter dem Mikroskop betrachten, und dazu das geschmolzene Glas, wenn es noch weich ist, mit der Zange zusammendrücken. Man kann auch das erhaltene Glas in Wasser oder einer Säure auflösen, die unaufgelöst gebliebenen Krystalle auf einer Glasplatte gesammelt für sich allein unter dem Mikroskop betrachten, und ist zu diesem Verfahren gezwungen, wenn das Glas durch die Menge der hinzugefügten Substanz so dunkel gefärbt ist, dass es auch zusammengedrückt nicht durchsichtig ist.

Die erhaltenen zusammengedrückten Glaskugeln kann man in kleinen Glaskölbchen aufbewahren, die aber mit Stöpsel verschlossen sein müssen, da manche der erhaltenen Gläser, z. B. die von Phosphorsalz an der freien Luft nach und nach Feuchtigkeit anziehen, oder besser noch ebenso wie die kleinen freigemachten Krystalle mit Canadabalsam zwischen zwei Glasplatten einschliessen und als mikroskopische Präparate aufbewahren.

Da diese Methode krystallisirte Körper darzustellen von denen, nach welchen man sie bisher dargestellt hat, verschieden ist, ferner nach ihr Körper krystallisirt erhalten werden können, die man bisher noch nicht in diesem Zustande, oder überhaupt noch gar nicht dargestellt hat, die Methode auch für die Bildung der vulkanischen Gebirgsarten im Grossen nicht ohne Bedeutung ist; so erlaube ich mir, der Akademie einige Beispiele von der Bildung solcher Krystalle vorzulegen und werde zuerst die Versuche anführen, die ich mit dem Verhalten der Titansäure vor dem Löthrohr angestellt habe, und dann noch die Versuche mit einigen anderen Substanzen folgen lassen.

Verhalten der Titansäure gegen Phosphorsalz vor dem Löthrohr.

Berzelius beschreibt diess Verhalten folgendermassen *).
„Von Phosphorsalz wird die Titansäure in der äusseren

*) Anwendung des Löthrohrs etc., 3. Aufl., S. 94.

Flamme zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst. Im Reductionsfeuer giebt sie ein Glas, das gelblich aussieht, so lange es heiss ist, das aber bei der Abkühlung sich röthet und eine schön blauviolette Farbe bekommt. Durch viel Titansäure wird die Farbe so tief, dass das Glas undurchsichtig wird, aber es wird dabei nicht emailähnlich (wie das Boraxglas). Die Farbe kann in der äusseren Flamme fortgeblasen werden. Die Reduction geschieht besser auf Kohle als auf Platindraht, aber erfordert auch auf der Kohle ein anhaltendes Feuer". Plattner*) giebt das Verhalten ebenso an.

Schmelzt man Titansäure mit Phosphorsalz in der Spitze der äusseren nicht leuchtenden Flamme, so ist es auffallend, wie schwer sie sich darin zu dem farblosen Glase auflöst. Sie dreht sich bei sehr geringem Zusatz beim Blasen in der Kugel herum, wird wohl nach und nach immer kleiner, aber es dauert eine lange Zeit, ehe sie verschwindet, und geht die hinzugesetzte Menge nur wenig über ein gewisses sehr geringes Maass hinaus, so ist es nicht möglich, alle Titansäure aufzulösen. In der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, und in der inneren leuchtenden Flamme erhitzt, verschwindet sie dagegen, auch in grösserer Menge zugesetzt sehr bald. In der inneren Flamme wird die Titansäure zu Titanoxyd reducirt, und das entstandene Oxyd aufgelöst, welches je nach dem grösseren oder geringeren Zusatz das Glas mehr oder weniger dunkel violblau färbt. Erhitzt man nun die Probe wieder in der äusseren Flamme, aber so, dass sie von der Spitze der blauen Farbe getroffen wird, ohne dass eine leuchtende Flamme erscheint, so wird das gebildete Titanoxyd wieder zu Titansäure oxydirt, und vollständig aufgelöst, so dass, wenn man nicht einen zu starken Zusatz genommen hat, ein ganz wasserhelles Glas entsteht. Bringt man dann diess wasserhelle Glas an die Spitze der äusseren Flamme, so sieht man bald die Kugel trübe werden und opalisiren, worauf sie bei fortgesetztem Blasen klar wird, aber einzelne feste Theile ausgeschieden enthält, die man sich in der Kugel herumbewegen sieht. Hat man einen starken Zusatz genommen, so

*) Die Probirkunst mit dem Löthrohr, 3. Aufl., S. 156.

wird die Kugel sogleich schneeweiss und undurchsichtig. Drückt man die heisse Kugel, wenn sie nur opalisirt, mit der Zange zusammen, und betrachtet man sie unter dem Mikroskop auch nur bei mässiger (140maliger) Vergrösserung, so sieht man, dass die Trübung von einer grossen Menge ganz kleiner durchsichtiger Krystalle herrührt, die einzeln neben einander liegen und den Raum stetig erfüllen; bei längerem Blasen werden sie grösser, häufen sich auch zum Theil zusammen und bilden kleine Aggregate. Bei ihrem Demantglanz blitzen sie in der unzusammengedrückten Kugel nach allen Richtungen, man erkennt sie schon mit der Lupe, wenn man auch ihre Form erst in dem zusammengedrückten Glase unter dem Mikroskop, hier aber mit aller Sicherheit bestimmen kann. Es sind durchsichtige quadratische Tafeln, wie sie unter den Formen der Titansäure nur beim Anatas vorkommen. Bei den grösseren Krystallen sieht man gewöhnlich, dass sie zwei oder mehrere Krystalle in paralleler Stellung eingeschlossen enthalten, was immer eine ruckweise fortschreitende Vergrösserung der Krystalle beweist, wie sie hier offenbar durch die wiederholte Erhitzung bewirkt worden ist. Da sie vollkommen durchsichtig sind, so kann man auch ihr Verhalten im polarisirten Licht untersuchen; sie geben so betrachtet Farben, und erweisen sich als doppelt brechende Krystalle. Hat man soviel Zusatz genommen, dass die Kugel in die Flammenspitze gebracht, gleich ganz trübe wird, so erscheint sie auch zusammengedrückt unter dem Mikroskop undurchsichtig, aber es finden sich oft noch einzelne kleine Stellen in der Masse, wo sie durchsichtig ist, Lücken in den Krystallaggregaten, und da sieht man auch in ihnen noch einzelne Krystalle oder erkennt sie an den Rändern der Aggregate.

Es kommt also ganz auf die Stelle in der äusseren Flamme an, in der man das Phosphorsalz schmelzt, ob man Krystalle von Anatas erhält oder nicht. Im Inneren derselben nahe der blauen Flamme geschmolzen, wird die entstehende Titansäure aufgelöst, und bildet mit dem Phosphorsalz nach dem Erkalten ein vollkommen durchsichtiges Glas; dasselbe Glas in der Spitze der äusseren Flamme geschmolzen, scheidet die

entstandene Titansäure grösstentheils in Krystallen aus. Offenbar ist diess nur eine Folge der geringen Hitze, die hier hervorgebracht werden kann, und daraus folgt auch, wie oben angeführt ist, dass in der Flammenspitze die Titansäure nur so schwer, und in so geringer Menge von dem Phosphorsalze aufgelöst wird.

Den ganzen Process kann man in umgekehrter Weise wiederholen. Schmelzt man das trübe Glas der Flammenspitze in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, so werden die entstandenen Krystalle wieder aufgelöst, das Glas wird wasserhell, und in der inneren Flamme violblau.

Man erhält indessen die Anataskrystalle nicht bloss, wenn man das Phosphorsalz in der Spitze der äusseren Flamme schmelzt, man kann sie unter Umständen auch in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, oder selbst auch in der inneren Flamme erhalten. Schmelzt man Titansäure mit Phosphorsalz in der inneren Flamme, so kann man nach und nach recht viel Titansäure hinzusetzen, ohne dass etwas davon unaufgelöst bleibt; das Glas wird immer dunkler violblau gefärbt, und erscheint zuletzt ganz schwarz, bleibt aber mit der Zange zusammengedrückt doch noch violblau und durchsichtig. Erhitzt man nun diess dunkle Glas in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, so hält es schwer, das Glas ganz wasserhell zu erhalten, aber ehe es noch alle Farbe verloren hat, sieht man schon feste Theile sich darin ausscheiden und Krystalle sich bilden, die an Grösse die in der Flammenspitze entstehenden übertreffen. Das Phosphorsalz kann also in der inneren Flamme mehr Titanoxyd aufgelöst enthalten, als in Titansäure umgeändert in der äusseren Flamme aufgelöst bleiben kann, so dass der Ueberschuss als Anatas in Krystallen ausgesondert wird.

In der inneren Flamme erhält man die Anataskrystalle ebenfalls, wenn man zu dem dunklen, zusammengedrückt noch durchsichtigen Glase der inneren Flamme noch mehr Titansäure hinzusetzt. Dieselbe wird nun nicht mehr aufgelöst, vertheilt sich aber in der Kugel, und geht nach einigem Blasen sämmtlich in den krystallisirten Zustand und zwar in Anatas über. Denn betrachtet man nun das erhaltene Glas zu-

sammengedrückt unter dem Mikroskop, so erkennt man in der dunkel violblauen Masse dieselben Anataskrystalle von der Grösse wie in der äusseren Flamme, wenn sie auch in der dunklen Umgebung nicht so deutlich zu erkennen sind und man daher, wenn man sie besser sehen will, das Glas, in welchem sie liegen, zuvor aufgelöst haben muss. Man erhält aber diese Krystalle, ob man zu dem Versuche chemisch dargestellte, also amorphe Titansäure oder feingepulverten Rutil oder Brookit oder Anatas genommen hat. Alle diese Substanzen werden in der inneren Flamme geschmolzen, zu Titanoxyd reducirt, und wenn das Phosphorsalz kein Titanoxyd mehr auflösen kann, im festen Zustande in Krystalle von Anatas umgewandelt.

Dasselbe geschieht auch in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen. Hier werden alle diese Substanzen bis zu einem gewissen Grade aufgelöst, und ist der überschritten, nicht mehr aufgelöst, sondern unmittelbar in Anataskrystalle umgewandelt, und man kann sich hier noch besser und unmittelbarer von der Umwandlung überzeugen, da die Krystalle in dem wasserhellen oder fast wasserhellen Glase noch besser gesehen werden können, als in dem dunklen Glase der inneren Flamme. Die Titansäure, geht also, hiernach aus *einem* festen Zustand in den anderen über, ohne zuvor flüssig geworden zu sein, verhält sich also wie die dimorphen Körper, wenn sie aus einer Form in die andere übergehen und Pseudomorphosen bilden. Während aber die Pseudomorphosen Aggregate von Krystallen sind, die, weil sie sich nicht frei bewegen konnten, gewöhnlich unvollständig ausgebildet sind, sind hier die entstandenen Krystalle meistens um und um begränzt, und vollständig ausgebildet.

Die Krystalle von Anatas, die sich auf die angegebene Weise in der Spitze der äusseren Flamme, oder in der Mitte derselben an der Spitze der blauen Flamme, wenn man das dunkel violblaue Glas darin schmelzt, oder in der inneren oder äusseren Flamme bei einem Ueberschuss von Titansäure bilden, sind von derselben Art, obgleich sie doch auf sehr verschiedene Weise entstanden sind; denn im ersteren Falle scheidet sich die schon gebildete, im zweiten Falle die sich

eben bildende Titansäure in fester Form aus, und im dritten und vierten Falle wird pulverförmige Titansäure von sehr verschiedener Beschaffenheit, ohne vorher flüssig geworden zu sein, in Krystalle von bestimmter Form umgeändert.

Ebenso ist die Masse, in der dieselben Krystalle eingeschlossen sind, von sehr verschiedener Art, denn im ersten Falle besteht sie aus fast reinem Phosphorsalz, im zweiten und vierten Fall ist dieselbe mit Titansäure, und im dritten mit Titanoxyd gesättigt.

Es scheint mir diess Resultat ein gewisses geognostisches Interesse zu haben, da man dasselbe bei den vulkanischen Gebirgsarten im Grossen wahrnimmt. Feldspathkrystalle finden sich bei gewissen Gebirgsarten in einer Grundmasse eingeschlossen, die an Kieselsäure bald reicher bald ärmer als der Feldspath selbst ist, und die Feldspathkrystalle, die in dem Obsidian so häufig eingeschlossen sind, können eben so gut dadurch entstanden sein, dass die geschmolzene Trachytmasse, die erhärtet den Obsidian darstellt, dieselben beim Erkalten ausgeschieden hat, als auch dadurch, dass sie unaufgelöst gebliebene Theile in fester Form in Feldspath umgewandelt hat. Die Analogie mit den vulkanischen Gebirgsarten kann aber noch weiter verfolgt werden; sie zeigt sich auch in der Schalenbildung, die bei den in dem Phosphorsalz eingeschlossenen Anataskrystallen eben so vorkommt, wie bei den Leucitkrystallen in den Laven vom Vesuv, oder bei den Oligoklaskrystallen in dem Trachyt des Esterelgebirges.

Verhalten des Titaneisenerzes, Eisenglanzes und Magneteisenerzes gegen Phosphorsalz.

Dieselben schönen Anataskrystalle wie bei der Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz entstehen nun auch, wenn man statt deren Titaneisenerz anwendet. Schmelzt man dasselbe mit Phosphorsalz in der inneren Flamme, so erhält man, wie Berzelius angiebt, ein Glas von bräunlichrother Farbe, dessen volle Intensität erst hervortritt, wenn das Glas ganz kalt geworden ist. Diese rothe Farbe ist das Kennzeichen, woran man das Titaneisenerz vor dem Löthrohr erkennt und von dem Magneteisenerz unterscheidet. Bei

stärkerem Zusatz erscheint die Kugel schwarz und metallisch glänzend, und, nachdem sie zusammengedrückt ist, röthlichbraun. In der äusseren Flamme wird die Kugel gelblichgrün, und beim Erkalten hellbraun. Hat man einen starken Zusatz genommen, so erhält man hier schon an der Spitze der blauen Flamme nach einigem Blasen Krystalle von Anatas, bei schwachem Zusatz bilden sie sich erst an der Spitze der äusseren Flamme. Die ausgeschiedenen Krystalle sind unter dem Mikroskop betrachtet eben so nett und vollkommen ausgebildet und eben so unverkennbar Anatas, wie bei der reinen Titansäure. Bei einem noch stärkeren Zusatz von Titaneisenerz erhält man sie auch schon in der inneren Flamme. Da in diesem Falle die Kugel schon bei einem weniger starken Zusatz unzusammengedrückt ganz undurchsichtig wird, so kann man sich von der entstandenen Bildung der Krystalle nicht eher überzeugen, als wenn die Kugel zusammengedrückt ist; man muss dann, wenn noch keine entstanden sind, nach und nach immer einen neuen Zusatz hinzufügen, bis sie sichtbar werden. Sie übertreffen dann an Grösse auch hier die Krystalle der äusseren Flamme, sind aber, da sie in einer sehr dunkel gefärbten Grundmasse liegen, nicht so deutlich zu erkennen, wie die Krystalle der äusseren Flamme und die der reinen Titansäure, und daher auch hier besser zu betrachten, wenn man das Glas, worin sie liegen, aufgelöst hat. Wenn man annimmt, dass das Titaneisenerz eine isomorphe Verbindung von Eisenoxyd und Titanoxyd ist, so hat man sich die Entstehung der Titansäure bei der Schmelzung in der inneren Flamme nur dadurch zu erklären, dass sich das Titanoxyd oxydirt auf Kosten des Eisenoxyds, das sich zu Eisenoxydul reducirt, wie diess auch der Fall ist, wenn man das Titaneisenerz in verschlossenen Gefässen in Chlorwasserstoff auflöst. Da die Anataskrystalle bei dem Titaneisenerz so leicht und sicher darzustellen sind, so hat man darin ein Mittel mehr, das letztere vor dem Löthrohr zu erkennen, wenn man sich auf die in der inneren Flamme erhaltene, rothe Färbung des Phosphorsalzglases allein nicht verlassen will.

Ich habe diese Versuche mit dem Titaneisenerz vom Ilmengebirge und von Egersund angestellt, welche 41, 34

und 46,70 Titanoxyd enthalten *). Als ich die Versuche mit dem Titaneisenerz von Tvedestrand anstellte, das nur 18,58 bis 21,82 Titanoxyd enthält **), und dasselbe erst in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, und dann in der äusserten Flammenspitze erhitzte, zeigten sich, als ich das zusammengedrückte bräunliche, durchsichtige Glas unter dem Mikroskop betrachtete, neben den häufigen Anataskrystallen schon eine nicht unbeträchtliche Zahl grosser, wasserheller Krystalle, in rhombischen Tafeln mit Winkeln von ungefähr 120°, die die Anataskrystalle an Grösse bei weitem, wohl um das dreifache übertrafen, und als ich darauf den titanhaltigen Eisenglanz vom Gotthard und von Langöe bei Krageröe untersuchte, die nach Rammelsberg nur 8,99 und 3,19 p.C. Titanoxyd enthalten, wurden diese fast nur allein erhalten, und einzelne Anataskrystalle konnte ich bei dem Eisenglanz von Langöe erst dann erkennen, als ich das Phosphorsalzglas aufgelöst und die rückständigen Krystalle für sich allein untersucht hatte ***). Bei dem Schmelzen des Eisenglanzes von Elba, der nach Rammelsberg gar kein Titanoxyd enthält, oder von Magneteisenerz mit Phosphorsalz erhält man natürlich auch nur diese rhombischen Krystalle, und bei einem grösseren Zusatz entstehen sie, wenn man das Glas in der Flammenspitze umschmelzt, in solcher Menge, dass das Glas, zusammengedrückt, ganz höckerig erscheint.

Ich habe keine weiteren Untersuchungen über die Beschaffenheit dieser Krystalle angestellt. Sie scheinen Zwillingskrystalle zu sein, denn man sieht, wenigstens bei allen grösseren Krystallen in der Richtung der längeren Diagonale der Hauptfläche der Tafel einen wasserhellen Streifen, und von ihm aus auf den beiden Hälften der Fläche eine federartig

---

*) Nach den Analysen von Rammelsberg (vgl. dessen Mineralchemie S. 412 u. 409), wenn man die hier angegebene Titansäure mit 9 multiplicirt und mit 10 dividirt.

**) Nach Mosander, vergl. Mineralchemie S. 414.

***) Bei dem Eisenglanz vom St. Gotthardt glückte es mir auch auf diese Weise nicht, Anataskrystalle zu erkennen, sei es, dass diess nur Zufall war, oder dass der untersuchte Eisenglanz vom Gotthardt in der That kein Titanoxyd enthielt.

zusammenstossende Streifung, die parallel den beiden Seiten der rhombischen Fläche geht. Bei den grösseren Krystallen sieht man auch Randflächen, die aber nicht rechtwinklig auf der Hauptfläche der tafelartigen Krystalle stehen. Die Krystalle sind in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslich, und haben getrocknet einen starken Stich ins Blaue, und Perlmutterglanz *).

Darstellung eines blauen Phosphorsalzglases und Verhalten desselben vor dem Löthrohr.

Wenn man Phosphorsalz im Platintiegel über der Gaslampe schmelzt und in die geschmolzene Masse Titansäure einträgt, oder das bei der Erkaltung entstandene Phosphorsalzglas im Achatmörser fein reibt, mit Titansäure mengt und das Gemenge von Neuem im Platintiegel schmelzt, so erhält man dieselben Resultate, wie bei der Schmelzung vor dem Löthrohr. Nimmt man dazu einen etwas tieferen Tiegel und hält man denselben bei der Schmelzung bedeckt, so erhält man ein violblaues Glas, nimmt man einen flacheren, offen gehaltenen Tiegel ein farbloses wasserhelles Glas. Die Titansäure löst sich im Allgemeinen leicht auf, und eine längere Zeit der Schmelzung verändert nicht merklich die Beschaffenheit des Glases. Ich habe das violblaue Glas, welches durch eine Schmelzung von einer Viertelstunde erhalten war, nach-

*) Das Glas, welches man bei der Schmelzung des Titaneisenerzes und des Eisenglanzes mit Phosphorsalz erhält, ist in Wasser, auch wenn es kochend ist, nicht oder nur unvollkommen löslich; man muss daher um die Krystalle frei zu machen, das Glas mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kochen. Als ich das mit dem Titaneisenerz von Tvedestrand erhaltene Glas so behandelte, fand ich, dass die Anataskrystalle, als ich sie unter dem Mikroskop betrachtete, grösstentheils undurchsichtig geworden waren, und also schwarz erschienen. Diess geschah auch bei Anataskrystallen, die auf andere Weise erhalten waren, wenn sie ebenso behandelt wurden. Hatten die Krystalle eine schalige Zusammensetzung, so waren die äusseren Hüllen oft ganz wasserhell geblieben, während nur der Kern sich verändert hatte, und schwarz geworden war. Es ist schwer zu sagen, wodurch dieses Undurchsichtigwerden der Anataskrystalle entsteht, möglicher Weise dadurch, dass sich Pseudomorphosen bilden, und die Krystalle sich mit Beibehaltung der Form in den amorphen Zustand umändern.

her noch 5 Stunden in Schmelzung erhalten, ohne dass es merklich verändert wurde. Kleine Krystalle von Anatas scheiden sich häufig beim Erkalten aus, oder entstehen aus der überschüssig zugesetzten Titansäure, und sind unter dem Mikroskop zu erkennen; sie machen, wo sie angehäuft sind, das Glas stellenweise schneeweiss und undurchsichtig und finden sich eben sowohl in dem wasserhellen, wie in dem violblauen Glase.

Ganz andere Resultate erhält man, wenn man die Titansäure mit dem krystallisirten, ungeschmolzenen Phosphorsalz im Platintiegel, mit dem Deckel lose bedeckt über der Gaslampe schmelzt. Man erhält dann ein mehr oder weniger dunkel saphirblaues Glas, in welchem man nur hier und da kleine, schwarze Zusammenhäufungen von undeutlichen Krystallen, die auch unter dem Mikroskop nicht zu bestimmen sind, wahrnimmt. Wenn man ein ganz durchsichtiges Stückchen dieses blauen Glases in der äusseren Flamme erhitzt, so wird es nach kurzer Zeit trüb und opalisirend, was wieder wie bei den früheren Schmelzungen von einer Menge ausgeschiedener kleiner Krystalle herrührt, wie die Untersuchung unter dem Mikroskop lehrt. Bei wiederholtem Schmelzen vergrössern sich die Krystalle, ballen sich auch zum Theil zu grösseren Aggregaten zusammen. Noch grössere, wenn auch wenigere Krystalle bilden sich, wenn das blaue Glas in der äusseren Flamme erst an der Spitze der blauen, und dann mehr davon entfernt in der Flammenspitze geschmelzt wird. Die Form der Krystalle, die aus diesem blauen Glase entstehen, ist aber eine ganz andere, als bei den früheren Schmelzungen. Die Krystalle sind durchsichtig, überaus regelmässig und zierlich gebildet und haben unverkennbar die Form von regulären Octaëdern, wie die durch Sublimation gebildeten Krystalle der arsenigen Säure. Auch im polarisirten Lichte unter dem Mikroskop betrachtet, verhalten sich die Krystalle ganz anders, wie die kleinen Anataskrystalle. Sie geben nämlich in diesem Falle gar keine Farben, und beweisen sich auch dadurch als Krystalle, die zum regulären Krystallisationssystem gehören. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle kann man allerdings mit

Sicherheit nichts sagen, indessen liegt doch die Vermuthung nahe, dass wie das Titanoxyd die Form des Eisenglanzes hat, diese Krystalle, die in der Form mit dem Magneteisenerz übereinstimmen, auch eine analoge Zusammensetzung wie dieser haben; und also nach der Formel $\dot{Ti}\,\dddot{\not{T}i}$ zusammengesetzt sein möchten. Man hat zwar noch kein Titanoxydul dargestellt, doch wäre diess kein Grund anzunehmen, dass es nicht vorkommen oder dargestellt werden könnte.

Verhalten der Titansäure, des Eisenglanzes, Magneteisenerzes und Titaneisenerzes gegen Borax *).

Verhalten von Feldspath und anderen Silicaten gegen Phosphorsalz.

Dieses Verhalten ist von Berzelius ausführlich beschrieben und bekannt. Die Silicate werden von dem Phosphorsalze so zersetzt, dass die Kieselsäure abgeschieden wird, und die Basen mit der freien Säure im Phosphorsalze sich vereinigen. Die Kieselsäure wird aber nicht in einzelnen Krystallen abgeschieden, wie die Titansäure, sondern als ein durchscheinendes Aggregat von kleinen Krystallen, deren Form ich auch bei starker Vergrösserung nicht bestimmen konnte. Dass diese Kieselsäure aber keine amorphe Masse, wie Opal ist, beweist, wie ich gefunden, der Umstand, dass sie, wenn man das umgebende Glas in Wasser aufgelöst und entfernt hat, in reinem Kali auch bei Anwendung von Hitze unlöslich ist. Auch die Schmelzung der reinen Kieselsäure hat kein Resultat gegeben; als ich das Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz und amorpher Kieselsäure in einem Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte, zersetzte das Platin des Tiegels die Phosphorsäure, es entstand ein Phosphorplatin, das einen geschmolzenen Regulus am Boden des Porzellantiegels bildete, wo hinein ich den Platintiegel gesetzt hatte. Der Regulus zeigte auf der Oberfläche eine Menge glänzender Flächen und hatte ganz das Ansehen wie der Pyromorphit, den man auf der Kohle vor dem Löthröhr geschmelzt hat.

---

*) Dieser Abschnitt wird in einem der nächsten Hefte erscheinen.

Es ist bisher noch nie gelungen, Krystalle von Quarz und überhaupt von Kieselsäure auf trocknem Wege darzustellen, und doch ist in der Natur der Quarz sehr häufig auf diese Weise gebildet, da er in Gebirgsarten vorkommt, die in Lavaströmen geflossen sind. Die von mir dargestellten Krystalle sind zwar so klein und zusammengehäuft, dass ihre Form nicht zu bestimmen ist, aber es sind doch offenbar Krystalle, so dass nun Hoffnung da ist, man werde auch Methoden finden, die Kieselsäure in grösseren Krystallen darzustelen.

Das Angeführte wird hinreichen, um zu zeigen, dass man auf diese Weise eine grosse Menge krystallisirter Körper erhalten kann. Die hier angewandte Methode ist im Grunde im Kleinen dieselbe, die Ebelmen angewandt hat, wenn er die verschiedenen Substanzen mit den Flüssen, Borax, Borsäure, Phosphorsalz, Soda u. s. w. gemengt im Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte. Er erhielt, da er mit viel grösseren Mengen arbeitete, grössere Krystalle, deren Winkel er mit dem Reflexionsgoniometer messen, und deren chemische Zusammensetzung er durch die Analyse bestimmen konnte. Diese Vortheile entgehen einem bei den Versuchen mit dem Löthröhr, die damit dargestellten Krystalle sind nur klein und nur unter dem Mikroskop zu erkennen, aber diese Versuche gewähren andere nicht zu gering anzuschlagende Vortheile, sie sind in kurzer Zeit ausgeführt und mit Leichtigkeit abgeändert. Wenn man auch die mit dem Löthrohr dargestellten Krystalle nur unter dem Mikroskop erkennen kann, so sind sie doch oft so deutlich, dass über ihre Form kein Zweifel bleiben kann; ist ihre Form nun eine bekannte, so ist auch ihre Natur bekannt; ist ihre Form unbekannt, so kann ihre Bestimmung mehr Schwierigkeit machen. Da man aber auch unter dem Mikroskop die Winkel der Krystalle messen kann, die Bestimmung ihrer chemischen Zusammensetzung nach den bestimmten Zusätzen viele Anhaltspunkte darbietet, so wird man auch darüber mehr oder weniger Aufschluss erlangen können. Die Methode ist noch der Ausbildung fähig, und bietet jedenfalls ein Mittel mehr dar, die Natur der Körper zu erkennen.

Darstellung von Anatas und der übrigen allotropischen Zustände der Titansäure.

Der Anatas ist schon früher dargestellt worden. Als der erste, der diess ausgeführt hat, ist mein Bruder anzusehen, indem er zeigte, dass die aus ihrer Auflösung in verdünnter Schwefelsäure mit Ammoniak gefällte pulverförmige Titansäure, nachdem sie ausgesüsst, getrocknet und durch eine Spiritusflamme möglichst kurze Zeit geglüht ist, ein spec. Gew. von 3,892—3,934 habe und also Anatas sei. Das spec. Gew. des natürlich vorkommenden Anatas aus Brasilien fand er 3,890—3,927 *).

In einem krystallisirten Zustande wurde der Anatas zuerst durch Wöhler **) dargestellt bei Gelegenheit seiner merkwürdigen Entdeckung, dass die kleinen kupferrothen hexaëdrischen Krystalle, die nicht selten in den Rückständen beim Ausblasen der Eisenhohöfen vorkommen, kein regulinisches Titan, wofür man sie bisher gehalten, sondern Cyan-Stickstoff-Titan seien. Wenn man dieselben in einem Strome von Wassergas glüht, so zersetzen sie dasselbe unter Bildung von Ammoniak und Blausäure, und es bleibt Titansäure zurück, die bei etwa 300-facher Vergrösserung als ein Aggregat von meistens wohlausgebildeten Krystallen in der Form des Anatas erscheint, von kleinen, spitzen, theils farblosen, theils nelkenbraunen Quadratoktaëdern mit diamantähnlichem Glanz ***).

In noch grösseren mit dem Reflexionsgoniometer messbaren Krystallen stellte Hautefeuille †) den Anatas dadurch dar, dass er Dämpfe von Fluortitan mittetst einer Platinröhre

*) Pogg. Ann. 1844, **61**, 523 u. 519.

) A. v. O. 1849, **78, 401.

***) Compt. rend. t. **59**, p. 158.

†) Bei dem Vorkommen des Cyan-Stickstoff-Titans in den Rückständen der Eisenhohöfen könnte es nicht auffallen, wenn auch Anatas in diesen Eisenrückständen angetroffen würde. Dana und Quenstedt führen auch an, dass diess nach Beck bei den Eisenöfen von Orange county in New-York der Fall wäre, doch spricht Beck eigentlich nur von einem Vorkommen in einem dunkelblauen oder purpurrothen Ueberzuge (coating), der vielleicht Titansäure sein könnte, dessen Menge aber doch für eine chemische Untersuchung zu gering gewesen wäre. (Mineralogy of New-York by Lewis C. Beck, Albany 1842, p. 428.)

bis in die Mitte einer anderen Platinröhre leitete, durch welche er Wasserdämpfe streichen liess, und die äussere Röhre da, wo die Mengung der Dämpfe stattfand, bis zu einer Temperatur erhitzte, die noch etwas geringer war, als die, in welcher Cadmium sich verflüchtigte. Durch gegenseitige Zersetzung der Gasarten bei der angegebenen Temperatur bildeten sich Krystalle, welche die Form von basischen Quadratoktaëdern, und nach Messungen mit dem Reflexionsgoniometer Winkel von 136° 30′ in den Seitenkanten, ferner ein spec. Gew. von 3,7—3,9, sowie einen starken Glanz hatten, und theils ungefärbt, theils violblau oder indigblau waren, also alle Eigenschaften des Anatas hatten.

Auf andere als die angegebenen Weisen ist der Anatas bisher noch nicht dargestellt worden. Nach denselben Methoden, wie sie den Anatas gebildet hatten, war es aber meinem Bruder sowohl, wie auch Hautefeuille möglich gewesen, auch die beiden anderen heteromorphen Zustände der Titansäure, den Brookit und Rutil darzustellen, wenn sie nur die Temperatur, bei welchen die Titansäure, die das spec. Gew. des Anatas hatte, länger als eine Stunde einer stärkeren Rothgluth über der Spirituslampe ausgesetzt, so erhielt sie ohne an absolutem Gewicht zu verlieren, ein spec. Gew. 4,094 — 4,098, und wurde eine andere Menge in einem gut ziehenden Windofen einer Weissglühhitze ausgesetzt, wobei sie zusammensinterte und eine dunklere braune Farbe annahm, so erhielt sie ein spec. Gew. 4,206 — 4,210 *); beide Mengen waren nun in Brookit und Rutil umgeändert, denn sie hatten dasselbe spec. Gew. erhalten, welches der natürlich gebildete Brookit und Rutil haben, und das nach den Versuchen von Heinrich Rose**) bei dem Brookit vom Snowdon in Wales 4,128—4,131 und bei dem Rutil 4,255 beträgt.

Dasselbe Resultat, welches der künstlich dargestellte Anatas ergeben hatte, lieferte auch der natürlich vorkommende Anatas und Brookit. Beide gingen durch stärkere Hitze in Rutil über; der zweite unmittelbar, der erste durch den Zu-

*) Pogg. Ann. 1844, **61**, 525 u. 526.
*) Pogg. Ann. 1844, **61**, 515 u. 514.

stand des Brookits, das absolute Gewicht hatte sich dabei überall nicht verändert, nur das specifische, ebenso wenig hatte sich die Form des angewandten Anatases und Brookits, wenn bei dem Versuche ganze Stücke angewandt wurden, verändert; es waren also Pseudomorphosen entstanden. Die Farbe eines brasilianischen Anatases war bei der Umänderung in Rutil noch etwas dunkler braun geworden. Der Rutil veränderte auch bei lang fortgesetztem scharfen Glühen weder absolutes noch specifiisches Gewicht. Die verschiedenen Zustände der Titansäure gehen also hier ebenso in einander über, ohne vorher flüssig geworden zu sein, wie bei der oben angegebenen Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz.

Erhöhte ebenso Hautefeuille die Hitze der äusseren Platinröhre an der Stelle, wo die Mengung und die gegenseitige Zersetzung der Dämpfe stattfanden, bis zu einer Temperatur, die in der Mitte stand von der, in welcher sich Cadmium und Zink verflüchtigte, so erhielt die sich absetzende Titansäure die Form des Brookits, und erhöhte er die Temperatur bis zu einer lebhaften Rothglühhitze, die Form des Rutils. Die Krystalle des Brookits konnten ebenfalls ihren Winkeln nach bestimmt werden, sie waren eisenschwarz, wie die mit dem Namen Arkansit benannte Varietät des Brookits, ihr spec. Gew. betrug 4,1 — 4,2. Die Krystalle des Rutils waren lange quadratische Prismen mit einem Quadratoktaëder derselben Ordnung begrenzt, und ihr spec. Gew. 4,3. Die drei heteromorphen Zustände der Titansäure können hiernach also auf gleiche Weise dargestellt werden, und es kommt nur auf die verschiedene Temperatur an, bei der die Krystalle sich bilden, ob sich der eine, oder der andere dieser Zustände bildet. Bei geringerer Temperatur entsteht Anatas, bei höherer Brookit, bei noch höherer Rutil. Die verschiedenen Temperaturen, bei denen die heteromorphen Körper sich bilden, stehen mit den specifischen Gewichten der letzteren hier, wie überall im genauen Zusammenhang, bei niederen Temperaturen erhalten die sich bildenden Krystalle ein niedrigeres, bei höherer Temperatur ein höheres spec. Gew.; der Anatas hat demnach auch hier das niedrigste, der Rutil das höchste spec. Gew.

Wenn Anatas auf andere als die angegebene Weise noch nicht dargestellt ist, so ist diess doch nicht bei den beiden anderen Zuständen der Titansäure der Fall. Krystalle von Titansäure in der Form des Brookits erhielt Daubrée*) schon vor Hautefeuille dadurch, dass er sich einer ähnlichen Methode bediente, wie die war, wodurch er so deutliche Krystalle von Zinnsäure erhalten hatte, indem er Dämpfe von Zinnchlorid und Wasser durch eine weissglühend gemachte Porzellanröhre leitete. Die entstandenen Krystalle der Zinnsäure hatten merkwürdiger Weise die Form des Brookits, wodurch bewiesen wurde, dass, da Rutil und Zinnstein isomorph sind, Titansäure und Zinnsäure isodimorph sind. Bei Anwendung von Titanchlorid statt des Zinnchlorids erhielt Daubrée Krystalle von Titansäure auch in der Form des Brookits. Die Krystalle waren noch bestimmbar, doch nicht so deutlich, wie die Krystalle der Zinnsäure in der Form des Brookits. Sie setzten sich im Anfang der Porzellanröhre ab, wo die Temperatur kaum 300° war; es wäre zu untersuchen, ob man nicht auch bei dieser Methode durch Verminderung und Steigerung der Temperatur die beiden anderen Formen der Titansäure erhalten könnte.

Krystalle von Rutil stellten Ebelmen, sowie H. Sainte-Claire Deville und Caron dar; ersterer**) dadurch, dass er 1 Theil Titansäure mit 4 bis 5 Theilen krystallisirten Phosphorsalzes (phosphorsaurem Natron-Ammoniak) im Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte. Die Krystalle, die er erhielt, wurden bis 1 Cm. lang, und glichen vollkommen dem nadelförmigen Rutil, der in dem Bergkrystall eingeschlossen vorkommt. Sie waren goldgelb, durchsichtig, ihr spec. Gew. fand Ebelmen gleich 4,283.

H. Sainte-Claire Deville und Caron***) erhielten die Krystalle durch Zersetzung des durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit Zinnoxydul erhaltenen, titansauren Zinnoxyduls (protoxyde d'étain) durch Kieselsäure, indem sie ersteres für sich allein, oder mit Zusatz von etwas Sand

*) Compt. rend. t. **30**.

) Annales de chimie 1851, 3. ser., t. **33, p. 68.

***) Compt. rend. t. **53**, p. 163.

in einem irdenen Tiegel bis zur Rothglühhitze erhitzten. Es bildete sich dabei kieselsaures Zinnoxydul und auf diesem Krystalle von Rutil, die oft eine Länge von 5 bis 6 Mm. erreichten. Auch Scheerer*) ist hier noch anzuführen, da er zwar nicht selbst Rutilkrystalle dargestellt, doch dergleichen künstlich gebildete Krystalle in Sprüngen eines Hohofengestellsteins beobachtet hatte.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass als Ursache für die Bildung der verschiedenen Zustände der Titansäure nur die Verschiedenheit der Temperatur anzuführen ist. Diess geht aus den Versuchen meines Bruders und von Hautefeuille hervor, die unter gleichen Umständen bei verschiedenen Temperaturen alle drei Zustände dargestellt haben, und folgt aus den Versuchen von Ebelmen, wenn man sie mit den von mir angestellten vergleicht. Auf nassem Wege hat man bis jetzt noch keinen dieser allotropischen Zustände dargestellt, um zu sehen, ob hier die Bildungsweise denselben Gang hält**). Es ist merkwürdig, dass die Beobachtungen über das Vorkommen dieser drei Zustände der Titansäure in der Natur uns über die Umstände ihrer Bildung bis jetzt nicht belehrt haben. Alle drei kommen vorzugsweise in dem metamorphischen Gebirge vor, dem Gneiss- und Glimmerschiefer und in Gesellschaft mit Quarz. Der Rutil kommt meistentheils auf Quarzlagern oder auf Quarzlagen im Glimmerschiefer, seltener auf Klüften und Gängen vor, der Brookit und Anatas nur auf diesen. Rutil ist am häufigsten und kommt in den grössten Krystallen vor, Brookit am seltensten, wie er auch am spätesten erkannt ist. Brookit und Anatas kommen nicht selten auf denselben Drusen vor, zuweilen alle drei. Kenngott giebt in seinen „Mineralien der Schweiz“ mehrere Stellen an, wo diess der Fall ist, im Maderaner Thal und im Tavetscher Thal***), aber sie klären über die Bildung dieser Mineralien nicht auf. Die kleinen tafelartigen Krystalle des Brookits sind in dem Bergkrystall des Griesernthales auf- und zum

*) Berg- und hüttenmännische Zeitung von 1862, S. 98.

**) Vielleicht könnte man die Titansäure auf eine ähnliche Weise krystallisirt erhalten, wie Sénarmont die Kieselsäure.

***) S. 263 und 272.

Theil eingewachsen, wie der Anatas. Der Rutil kommt ebenso vor; in der vortrefflichen Sammlung Schweizer Mineralien des Herrn Wiser in Zürich sah ich kleine Quarzkrystalle auf der Spitze der Rutilnadeln sitzen, wie die Schwerspathkrystalle auf den Antimonglanznadeln von Kapnik. Unter den Mineralien des Berliner Museums befindet sich ein Stück vom Griesernthal, auf welchem eine Brookittafel zwei kleine Anataskrystalle umschliesst. Vom Rath hat ein solches Verhältniss zwischen Brookit und Anatas ebenfalls beobachtet *), sah aber auch zuweilen den Anatas auf dem Brookit aufsitzen. Die Bestimmung, in welcher Altersfolge und unter welchen Umständen die drei Zustände der Titansäure sich in der Natur gebildet haben, muss also weiteren Nachforschungen vorbehalten bleiben.

XXXIII.

Bemerkungen über Copaivabalsam.

Von

F. A. Flückiger.

(A. d. Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie vom Verf. mitgetheilt.)

Die Harzsäfte unserer meisten Abietineen sind bei ihrem Austritte aus dem lebenden Pflanzenorganismus vollkommen klar und gleichartig flüssig, trüben sich aber schon bei langsamem Herabsickern an den Stämmen und werden endlich durch allmähliches Eintrocknen an der Luft körnig und mehr oder weniger fest. Verfolgt man diese Veränderungen mit Hülfe des Mikroskops unter Herbeiziehung des Polarisationsapparates, so erkennt man als Ursache der Trübung sofort das Auftreten von Krystallen, welche äusserst charakterisch aussehen, indem sie häufiger von krummen als von geraden Flächen begrenzt sind. Dass aus diesen krystallinisch gewordenen Harzen oder Terpentinen durch einfache chemische Behandlung Krystalle abgeschieden werden können, ist eine

*) Zeitschr. d. geol. Ges. von 1862, S. 417.

längst bekannte Thatsache, es ist aber das Verdienst **Maly**'s, in der Aufnahme von Wasser die Erklärung für jene Veränderungen der Abietineen-Harze erkannt zu haben. Seit zwei Jahren bewahre ich farblose Tropfen des an Abies excelsa ausgeflossenen Terpentins, welche ganz frisch in ein getrocknetes und nachher sorgfältig verschlossenes Gläschen gefasst wurden und sich vollkommen klar erhalten haben. Tropfen desselben Terpentins mit etwas Wasser in gleicher Weise aufgehoben, trübten sich alsbald durch die erwähnten Kryställchen.

Werden die Abietineen-Harze oder Terpentine technisch durch Destillation vom Terpentinöl getrennt und der Rückstand des Colophoniums auch durch Schmelzen bei etwas erhöhter Temperatur entwässert, so ist dieses Product immer vollkommen klar und amorph. Dünne Splitter des Colophoniums erweisen sich unter dem Polarisationsmikroskop nicht doppelt brechend, nicht krystallinisch, auch dreht dasselbe, beiläufig erwähnt, die Rotationsebene nicht und reagirt in Weingeist gelöst nicht sauer. Pulvert man aber das Colophonium und schüttelt es sehr anhaltend bei einer 60 bis 80° C. nicht übersteigenden Temperatur mit Wasser, so erkennt man mikroskopisch sehr leicht, dass nach einigen Wochen die Masse grossentheils Krystallgefüge angenommen hat. Es ist begreiflich, dass diese Umwandlung nur langsam vor sich gehen muss, wenn sie wirklich auf dem Eintritte von Wasser in das Molekül des Colophoniums beruht, indem das letztere in Wasser so gut wie unlöslich ist. Setzt man bei diesem Versuche aber dem Wasser gleichviel absoluten Alkohol zu, so schreitet die Krystallisation des Colophoniums schon rascher vor, noch schneller bei Anwendung eines Weingeistes von ungefähr 70 Gewichtsprocenten Alkoholgehalt. In diesem Falle besonders findet man bald die ganze Menge des Colophoniums in mikroskopische Krystalle umgebildet, die nun auch saure Reaction sowie Circularpolarisations-Vermögen angenommen haben. Unzweifelhaft liegt dem Vorgange eine Wasseraufnahme zu Grunde, wie sich durch die Vermehrung des Gewichtes leicht darthun lässt.

Die so entstandenen Krystalle sind vermuthlich identisch

mit den zuerst erwähnten in den Terpentinen auftretenden. Maly hat die ersteren unter dem Namen *Abietinsäure* genau beschrieben *) und gezeigt, dass das Colophonium in der That als Anhydrid dieser Säure aufzufassen ist.

Es scheint, dass sich die Mehrzahl der verschiedenen Terpentine in dieser Hinsicht gleich verhalten, dass nämlich ihr amorphes Harz in der Natur durch Vermittelung des ätherischen Oeles oder künstlich mit Hülfe von Weingeist leicht in Abietinsäure übergeführt werden kann. Immerhin ist auffallend, dass z. B. der Lärchenterpentin und der Canada-Balsam in der Natur nicht krystallinisch werden. Proben derselben, welche ich monatelang mit Wasser in Berührung liess, zeigten nur undeutliche Krystallisation.

Das ätherische Oel, welches den zweiten Gemengtheil dieser Terpentine bildet, entspricht immer der Formel $C_{20}H_{16}$, kommt aber, wie bekannt, in zahlreichen Varietäten vor, die sich durch physikalische und untergeordnete chemische Unterschiede auszeichnen. Nach der gleichen Formel zusammengesetzte Oele finden sich auch in den verschiedensten anderen Pflanzenfamilien in mannichfaltigen Modificationen, zum Theil gemengt mit Oelen, welche als Oxyde oder Hydrate des Radicals $C_{20}H_{16}$ betrachtet werden müssen und wirklich durch Reductionsmittel diese Grundverbindung wieder geben. In reinster Form findet sich ätherisches Oel $C_{20}H_{16}$ (Camphen oder Terében) in den Aurantiaceen und sehr reichlich auch in den verschiedenen Terpentinen, welche als *Copaiva-Balsam* gebraucht werden. Diese Harzsäfte der Copaifera-Arten erinnern daher in Betreff ihres Vorkommens, so weit es sich bis jetzt verfolgen lässt, und ihrer Mischung unzweideutig an die Coniferen-Terpentine.

Auch vom Copoivabalsam sind krystallisirbare Harzsäuren bekannt, worunter die gewöhnlich als Copaivasäure schlechtweg bezeichnete, in ihrer procentischen Zusammensetzung mit Abietinsäure übereinstimmt, während die Oxycopaivasäure und die Metacopaivasäure jedenfalls in einfacher Beziehung zu der erstgenannten stehen. Maly's Formel der

*) Dies. Journ. 96, 140.

Abietinsäure $C_{88}H_{64}O_{10}$ verlangt 78,57 Kohlenstoff und 9,52 p.C. Wasserstoff, Hess und Rose fanden in der Copaivasäure 78,02 bis 79,2 Kohlenstoff und 10 bis 10,3 Wasserstoff. Wird in obiger Formel Wasserstoff um 4 Aeq., Sauerstoff um 6 Aeq. vermehrt, so erhält man die von Strauss*) aufgefundene Metacopaivasäure $C_{88}H_{68}O_{16}$. Zwischen diese und die Copaivasäure gehört die durch von Fehling schon 1839 bekannt gewordene Oxycopaivasäure, welche vielleicht durch die Formel $C_{88}H_{64}O_{14}$ ausgedrückt werden darf**). In diesen Formeln, man mag sie nun so oder anders schreiben, spiegeln sich jedenfalls Beziehungen zwischen den Harzsäuren der Coniferen und denen der Copaifera-Arten ab.

Die Analogie der letzteren wenigstens mit der Abietinsäure wird erhöht, wenn wir uns der Beobachtung Roussin's***) erinnern, dass die Copaivabalsame sich nur bei Gegenwart von Wasser mit den alkalischen Erden verbinden. Es liegt nahe, diese Erscheinung so zu erklären, wie oben im Falle des Colophoniums und der Abietinsäure.

Die erste Bedingung zur experimentellen Prüfung dieser Muthmassung war eine ausreichende Bekanntschaft mit dem Verhalten der Abietinsäure. Zur Ergänzung des in dieser Hinsicht bereits erwähnten will ich noch beifügen, dass mich die von Maly †) angegebene Darstellungsmethode weit weniger befriedigte als die folgende, welche sich auf die Wahrnehmung stützt, dass die Abietinsäure leicht wieder amorph wird, wenn man sie in Lösung längere Zeit erwärmt und dass das Colophonium, wie ich früher einmal ††) schon hervorgehoben, grosse Neigung zeigt, mit starkem Weingeist übersättigte Lösungen zu bilden, welche sich nur sehr unangenehm auf Abietinsäure verarbeiten lassen, was vermuthlich auch darauf beruht, dass

*) Inaugural-Dissertation. Tübingen 1865. — Strauss legt der Säure die Formel $C_{44}H_{34}O_8$ bei.

**) $C_{40}H_{28}O_6$ nach dem Entdecker.

***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1865, 321; auch Wittstein's Vierteljahrschr. **15**, 216.

†) Im Kopp-Will'schen Jahresber. 1863, 390.

††) Wittstein's Vierteljahrschr. **10**, 62 aus Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1861, 240.

das Colophonium sich oxydirt und in kohlenstoffärmere Verbindung übergeht, wie durch Karsten (1860) angedeutet ist. Es kommt meines Erachtens bei der Darstellung der Säure hauptsächlich darauf an, das Colophonium nicht vollständig in Lösung zu bringen und die Temperatur immer so niedrig zu halten, dass eine Erweichung des Colophoniums nicht eintritt. Man gewinnt daher die Abietinsäure in bequemster Weise, wenn das Colophonium gröblich gepulvert häufig mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 70 Volumprocenten geschüttelt und einige Stunden auf 50—60° C. erhalten wird. Vermeidet man das Zusammenbacken des Pulvers, so wird es bald sandig und die Temperatur darf alsdann unbedenklich erhöht werden, da mit dem Fortschreiten der Krystallisation eine Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Verminderung der Löslichkeit eintritt. Von dem schliesslich erhaltenen Krystallpulver giesst man den Weingeist nach dem Erkalten weg, da er die geringe Menge gelöster Abietinsäure nur schwierig oder in den meisten Fällen gar nicht mehr auskrystallisiren lässt. Das Krystallmehl stellt sich unter dem Mikroskop als völlig frei von amorphen Colophoniumtheilchen heraus; es wird im dreifachen Gewichte kochenden Weingeists von 75 Volumprocenten umkrystallisirt. So erhält man 90 p.C. roher Säure und 70 p.C. vom Gewichte des in Arbeit genommenen Colophoniums an gut krystallisirter reiner Abietinsäure, indem es auch beim Umkrystallisiren besser ist, die Mutterlauge nicht weiter auf die Säure zu benutzen. Die Krystalle erreichen im besten Falle gegen 5 Mm. Länge und bilden meist sehr eigenthümliche dreieckige Blättchen, deren spitzer Winkel 45° misst. Die Winkel an der Basis sind selten ausgebildet, weil hier die Blättchen aufsitzen. Die Krystallform scheint mir im wesentlichen die gleiche zu sein, wie die von Siewert*) für die Sylvinsäure angegebene. Der Darstellung gemäss muss auch wohl die letztere identisch sein mit der Abietinsäure.

Während beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Abietinsäure nach Maly Sylvinsäure

*) Gmelin's Handb. d. org. Chem. IV, 1739.

$C_{40}H_{30}O_4$ entsteht, erhielt ich von Colophonium, das im 7-fachen Gewichte 70procentigen Weingeistes gelöst war, durch trockenes Salzsäuregas 70 p.C. Abietinsäure*). Es war unmöglich, das Product von der nach dem obigen Verfahren gewonnenen Abietinsäure zu unterscheiden. Eine ganz verschieden krystallisirende Säure (Pimarsäure?) wurde dagegen erhalten, als ich Colophonium in der eben angegebenen Weise digerirte mit dem dreifachen Gewichte eines aus 8 Theilen verdünnter Schwefelsäure (sp. Gew. 1,11) und 21 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,84) bestehenden Gemisches.

Die schönsten Krystalle der Abietinsäure wurden zur Bestimmung des Schmelzpunctes ausgesucht und gefunden, dass die Erweichung schon bei 120° C. beginnt, eine reichliche Schmelzung aber erst bei 135° und völlige Verflüssigung grösserer Menge nicht unter 150° eintritt. Beim Abkühlen krystallisirt die Säure nicht wieder. Diese Zahlen lehren, wie wenig Anhaltspunkte aus der Bestimmung des Schmelzpunktes zur genauen Charakterisirung der Abietinsäure und der Harzsäuren überhaupt hervorgehen.

Nach diesen Erfahrungen über die Beziehungen der Abietinsäure zum Colophonium und über die Eigenthümlichkeit der ersteren schritt ich zur Vergleichung derselben mit der Capaivasäure. Wohl bewusst der Schwierigkeiten bei ihrer Darstellung und der so äusserst geringen Ausbeute dachte ich mit besserem Erfolge den Weg betreten zu können, welcher bei dem Colophonium so befriedigend zum Ziele führt. Allein die Harze der verschiedensten Copaivasorten, welche ich mir darstellte, liessen selbst nach monatelanger Behandlung mit zur Lösung unzureichenden Mengen von Weingeist in der Stärke von 30 bis 70 p.C. auch nicht die geringste Spur von Krystallisation bemerken. Nach wie vor zeigt das Mikroskop in solchen Gemischen, welche sehr im Gegensatze zu Colophonium, immer und unter allen Umständen schmierig bleiben nur Harztropfen.

Während es leicht ist, eine Gewichtszunahme zu bemer-

*) Dieselbe scheidet sich sofort rein weiss aus, in der Mutterlauge ist kein Zucker enthalten, wohl aber macht sich hierbei in auffallender Weise ein angenehmer Anisgeruch bemerklich.

ken, wenn über Colophonium wiederholt schwacher Weingeist abgedampft wird, findet eine Aufnahme von Wasser unter diesen Umständen durch Copaivaharz gar nicht statt und feinste Splitter dieses wieder erkalteten Harzes zeigen im Polarisationsmikroskop keine Spur von Krystallisation. Die Roussin'sche Beobachtung (Seite 238) findet also ihre Erklärung lediglich in dem alten Glauber'schen Satze: „Corpora non agunt, nisi fluida" und nicht in einer Anziehung des Wassers von Seiten des Copaivaharzes. Hiermit ist nun schon die Kluft zwischen demselben und den Coniferenharzen eine weitere geworden. Fügen wir noch bei, dass auch das Durchführen eines trockenen Salzsäurestromes durch weingeistige Lösung des Copaivaharzes keine Copaivasäure liefert.

Nach diesen Misserfolgen, welche noch in mehrfachen weiteren Versuchen Bestätigung fanden, erschien wenigstens eine Vereinfachung der üblichen Methoden zur Darstellung der Copaivasäure wünschenswerth. Ich glaube dieselbe in nachstehendem Verfahren gefunden zu haben. Man schüttelt den Balsam anhaltend mit einer geringen Menge, ungefähr $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ seines Volums einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak durch und überlässt das trübe Gemische der Ruhe. Vor der Bearbeitung grösserer Mengen des Balsams muss das Verhältniss der anzuwendenden Ammoniaklösung durch Tasten im Kleinen ermittelt werden; trifft man es richtig, so scheidet sich nach einigem Stehen in gelinder Wärme eine untere im günstigen Falle klare Lösung von Ammoniaksalz ab, während der aufschwimmende Balsam trübe bleibt. Verdünnung mit Wasser führt nicht nur weitere Klärung der untern Schicht *nicht* herbei, sondern trübt dieselbe stärker; der aufschwimmende Balsam dagegen kann schliesslich durch Auswaschen mit vielem Wasser allmählich geklärt und namentlich durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäure von Ammoniak befreit werden. Die untere Schicht wird abgezogen und mit Essigsäure neutralisirt, wodurch ein weicher, aber bei richtiger Ausführung der Darstellung durchaus nicht zusammenbackender Niederschlag erhalten wird, den man abfiltrirt, auswäscht und an der Luft trocknet. Er bildet alsdann im günstigsten Falle mikroskopische kugelige

Krystalldrusen. Nimmt man das Trocknen des Niederschlags sogleich in der Wärme vor, so bäckt er zusammen und wird ganz amorph, ebenso wenig schiessen aus einer verdünnten weingeistigen Lösung wieder Krystalle an. Es giebt nur eine Methode, die im ersten Wurfe gewonnenen Kryställchen zu reinigen, nämlich die schon oben (S. 238) für die Reinigung der Abietinsäure empfohlene, zur Auflösung eine unzureichende Menge Weingeit von ungefähr 75 p.C. anzuwenden. Aber auch bei dieser Vorsicht fallen die Krystalle der Copaivasäure nur mikroskopisch aus; mir wenigstens wollte es nicht gelingen, die bis 6 Linien langen Säulen früherer Beobachter zu Stande zu bringen.

Die Menge der Copaivasäure, welche man gewinnt, ist immerhin eine sehr geringe, auf nur ungefähr 1 p.C. oder weniger ansteigende, woraus wohl der Schluss gezogen werden darf, dass sie im Balsam schon vorhanden ist und nicht erst bei der Bearbeitung desselben entsteht. Fasst man alle diese Wahrnehmungen zusammen, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass Copaivasäure und Abietinsäure trotz gleicher Zusammensetzung doch unzweifelhaft sehr verschiedene Körper sind. Keinem Chemiker, der sie in Händen gehabt hat, wird es einfallen, sie zu identificiren. Hiermit ist denn auch eine gegentheilige Muthmassung, welche ich unlängst *) geäussert habe, widerlegt.

Die in ihrer Zusammensetzung von der Copaivasäure abweichende Metacopaivasäure, welche ich aus *Maracaibo*-Balsam sowohl direct vermittelst kohlensaurem Ammoniak, wie auch nach dem von Strauss angegebenen Verfahren bereitet habe, sieht äusserlich ganz der ersteren ähnlich.

Die letztgenannte Copaiva-Sorte, welche, wie es scheint, hauptsächlich auch ihrer bedeutenden Consistenz zu liebe, in neuerer Zeit viel gekauft wird, ist von Strauss in der (Anmerkung 2) erwähnten Dissertation nicht näher pharmakognostisch beschrieben worden, daher ich mir erlaube, in dieser Hinsicht das folgende beizufügen. Mein Balsam wurde von Gehe & Co. in Dresden geliefert und erwies sich gleich einer

*) Lehrb. d. Pharmakogn. des Pflanzenreiches. Berlin 1867, p. 82.

Probe, die ich Herrn Apotheker Oberdörffer in Hamburg verdanke.

Nach den gefälligen Erkundigungen desselben wird diese Sorte in der That von Maracaibo ausgeführt. Sie ist ausserordentlich dickflüssig, doch nicht erheblich dunkler als andere Sorten. Das spec. Gew., verglichen mit Wasser von 16° C. fand ich bei dieser Temperatur = 0,993; Strauss giebt 0,990 bei 15° C. an, Buignet*) für einen aus Hamburg erhaltenen Maracaibo-Balsam 0,984. Immer zeigt also diese Sorte, wie es scheint, die höchste bei Copaiva vorkommende Dichtigkeit. — 20,1975 Grm. meines Balsams wurden unter öfterem Schwenken auf dem Wasserbade getrocknet bis (nach 12 Tagen) keine Gewichtsabnahme mehr eintrat und ein nach dem Erkalten ganz sprödes Harz zurückblieb. Dasselbe wog noch 13,303 Grm., es waren also 34,03 ätherisches Oel verdampft. Diese geringe Menge erklärt die Consistenz und Zähigkeit des Balsams. Eine sogleich zu besprechende Sorte aus Maranham (südöstlich von Para) lieferte bei derselben Behandlung 51 p.C. Harz und 49 p.C. Oel.

Gleiche Theile Maracaibo und officinelles Ammoniak geben eine trübe Mischung, welche aber bei 40° sogleich klar wird, sich jedoch beim Erkalten wieder ganz trübt. Nimmt man 3 Theile Balsam und 1 Th. Ammoniak, so erhält man auch in der Kälte eine klare Auflösung. Para-Copaiva mischt sich selbst bei 100° in zugeschmolzener Röhre nicht mit Ammoniak, obwohl die Ausbeute an krystallisirter Säure augenscheinlich nicht geringer ist. Offenbar hängt daher *die Mischkraft* der verschiedenen *Copaivasorten mit Alkalien* gar nicht mit ihrem Gehalte an krystallisirbarer Harzsäure zusammen, sondern wird vielmehr bedingt durch die Menge des ätherischen Oeles, durch die Temperatur, durch die Concentration des Alkalis, und durch die Anwesenheit amorpher Säuren, ist also jedenfalls das Ergebniss verwickelter Umstände.

Wir verdanken Buignet den Nachweis, dass die Copaivasorten sich optisch sehr verschieden verhalten. Wie bei den Terpentinen, muss der Begriff Copaiva allgemein gefasst wer-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 40, 266.

16*

den als Bezeichnung einer ganzen Reihe innerhalb gewisser Grenzen wandelbarer Glieder einer chemischen Familie. Der Maracaibo-Balsam gehört zu denjenigen Sorten, welche die Rotationsebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenken, was bei gewöhnlichem nicht statt zu finden scheint, so weit wenigstens meine Erfahrung reicht. Ich fand, dass dieses Drehungsvermögen des Maracaibo-Balsams sich bei einer Flüssigkeitslänge von 50 Mm. auf 12,9° beläuft. Die Messung, mit dem Wild'schen Polaristrobometer ausgeführt, bezieht sich auf die Fraunhofer'sche Linie D im Spectrum der Natriumflamme. Im Gegensatz zu dem Maracaibo fand ich die mir von Gehe & Cie. unter dem Namen *Maranham* gelieferte Sorte um 14,1° nach links drehend. Diese beiden Balsame lassen sich klar mischen; nimmt man dieses im umgekehrten Verhältnisse ihres Rotationsvermögens vor, so dreht das Gemenge nunmehr gar nicht, man hat darin einen *optisch vollkommen unwirksamen Copaiva-Balsam.* Es springt demnach in die Augen, wie sehr Buignet Recht hatte, als er behauptete, die optische Prüfung des Copaiva lasse sich praktisch nicht verwerthen. Alle mir zu Gebote stehenden Proben, mit Ausnahme des oben erwähnten Maracaibo, erweisen sich links rotirend, aber so sehr ungleich, dass alle Abstufungen bis zu nur 1,5° vorkommen, welche geringe Zahl mir eine als „*Bolivia*“ bezeichnete Sorte ergab, über deren Herkunft mir nichts näheres bekannt ist *). Die in der Natur vorkommende optische Mannichfaltigkeit kann daher durch die Hand der Arzneiwaarenhändler beliebig vermehrt werden, wenn sie Mischungen vornehmen.

Ich war begierig zu wissen, welchem der Hauptbestandtheile des Maracaibo das Drehungsvermögen zukomme, oder ob es beiden eigen sei. Wenn nun auch in diesem Falle das Harz beinahe die volle Rotation, das bei 220—230° abdestillirte Oel hingegen nur Bruchtheile eines Grades zeigte, so darf diese Wahrnehmung nicht verallgemeinert werden, indem z. B.

---

*) Dass es im Südosten Bolivias, im Chiquitos-Lande, Copaiferen giebt, ist wohl bekannt. Lehrb. d. Pharmakogn. d. Pflanzenreiches. Berlin 1867, p. 83.

Buignet*) ein ziemlich stark links drehendes Capaiva-Oel anführt, wie schon früher Soubeiran und Capitaine. Es lässt sich aber aus meiner Beobachtung entnehmen, dass dieses Oel enbenfalls, wie das Terpentinöl, in verschiedenen Modificationen auftritt. — Die Metacopaivasäure zeigte 7,6° Rotation nach rechts.

Die Vermuthung liegt nahe, dass bei Copaiva an der optischen Mannichfaltigkeit auch die äusseren Vegetationsbedingungen mit betheiligt sein möchten, was sich freilich nur an Ort und Stelle untersuchen lässt. Sollten aber hierbei zugleich Temperaturverhältnisse in Frage kommen, so müsste dieser Punkt, sollte man denken, auch experimentell erörtert werden können. Ich habe jedoch in dieser Hinsicht nur anzuführen, dass Maracaibo, den ich rasch in geschlossener Röhre auf 220° C. erhitzte, eben so wenig eine optische Veränderung zu erkennen gab, als eine Probe, welche ich mehrere Monate hindurch ebenso bei 100° erhalten hatte. Auch in Betreff der äusseren Beschaffenheit zeigte sich keine Veränderung.

Da sich hinsichtlich des Rotationsvermögens zwischen dem Oele und dem Harze eine so bedeutende Verschiedenheit herausstellt, so lässt sich fragen, wie weit sich dieselbe auch auf die Löslichkeit erstrecke. In dieser Beziehung habe ich nur den Weingeist untersucht, welcher sich in wasserfreiem Zustande unbegrenzt mit Copaiva mischen lässt. Es giebt nur wenige Sorten, welche hierbei einige höchst unbedeutende Flocken ausscheiden. Von der Lösbarkeit des Harzes oder Oeles in absolutem Alkohol soll jedoch hier nicht die Rede sein, denn die Differenzen, worauf es uns ankommt, machen sich bei gewöhnlichem Weingeiste (0,84 spec. Gew.) erst recht fühlbar. Mit diesem ist der Balsam nicht mehr unbegrenzt mischbar, sondern nur, wenn das Gewicht des Weingeistes das 8- bis 15-fache beträgt. Mein Maracaibo z. B. beginnt erst mit 15 Th. Weingeist bei 15° C. eine klare Auflösung zu bilden, andere Sorten mit weniger. Hierbei ist jedoch die Temperatur vom allergrössten Einflusse; denn derselbe Mara-

*) Journ. de Pharm. et de Chem. 40, 261.

caibo mischt sich bei 40° C. vollkommen klar mit dem gleichen Gewichte desselben Weingeistes, was für Maranham z. B. bei 70° noch gar nicht eintritt.

Jenes Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Maracaibo-Balsam trennt sich während des Erkaltens in zwei Schichten. Es fragt sich, wie theilen sich hierbei die Bestandtheile des Balsams in den Weingeist? Das Harz für sich, im Wasserbade vollkommen getrocknet*), hatte 12,7 Th. Weingeist zur Auflösung erfordert, das ätherische Oel sogar 15, wie denn bekanntermassen das Copaivaöl durch geringe Löslichkeit in Weingeit vor der Mehrzahl isomerer Oele höchst ausgezeichnet ist. Blanchet hatte eine Modification, welche das 30-fache Gewicht Weingeist erheischte.

Von jeder der beiden in erwähnter Weise dargestellten klaren Schichten weingeistiger Copaivalösung wurde eine gewogene Menge auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine fernere Gewichtsabnahme nicht mehr eintrat. Es fand sich, dass die untere Flüssigkeitsschichtt 47,5 p.C. ihres Gewichtes an Harz dem Maracaibo-Balsam entzogen hatte, die obere hingegen nur 25,3 p.C. Die untere Schicht stellte demnach vielmehr eine Auflösung von Weingeist in Harz vor, die obere dagegen war vorzugsweise mit dem ätherischen Oele gesättigt. Mit der Menge des zugemischten Weingeistes**) muss sich begreiflicherweise seine Vertheilung wesentlich ändern. Als ich z. B. 4 Th. desselben mit 1 Th. Maracaibo schüttelte und nach der Klärung die obere Schicht abhob, so ergab sich darin nur noch ein Gehalt von 11,7 p.C. Harz. Je mehr man also den Weingeistzusatz steigert, desto mehr nimmt der Harzgehalt der unteren Schicht zu, jedoch nur bis zu gewissen Grenzen, welche für die verschiedenen Balsamsorten ungleich sind. Bei Anwendung von mehr als dem vierfachen Gewichte Weingeist erhält man bald trübe, sich nur langsam klärende Gemische. Ueberhaupt giebt es kein Verhältniss, wodurch man auch nur annähernd eine Trennung von Harz und ätherischem Oele in dieser Weise ausführen könnte.

*) Es giebt nur Spuren eisen- und kalkhaltiger Asche.

**) Hierunter ist immer der käufliche gewöhnliche Weingeist von ungefähr 0,84 spec. Gew. zu verstehen.

Wohl aber lassen sich die obigen Beobachtungen sehr gut zur Auffindung von Ricinusöl in Copaivabalsam verwerthen. Unter den Verfälschungen desselben wird immer in erster Linie das Ricinusöl aufgeführt, weil es sich gleich dem Balsam, und im Gegensatze zu den meisten übrigen fetten Oelen, leicht in absolutem Alkohol löst. Das Ricinusöl ist in chemischer Hinsicht durch so höchst ausgezeichnete Reactionen charakterisirt, dass es sehr leicht nachzuweisen ist, — wenn man es eben nur isolirt hat. Daran aber lassen es die bisherigen Methoden zur Auffindung dieses Oeles fehlen: sie zeigen nicht den sicheren Weg, es aus dem Balsam herauszuschaffen. Diese letztere Aufgabe nun ist leicht zu lösen, wenn man das Verhalten des Ricinusöles zu gewöhnlichem Weingeist ins Auge fast. Beide Flüssigkeiten, in gleichem Gewichte genommen, mischen sich bei 20—25° vollständig klar; erst wenn die Temperatur unter 20—18° fällt, scheidet sich eine geringe Menge Oel aus. In der vierfachen Weingeistmenge löst sich das Ricinusöl auch bei gewöhnlicher Temperatur. Erinnern wir uns jetzt des Löslichkeitsverhältnisses des Copaivabalsams, so ist klar, dass derselbe, wenn mit Ricinusöl gemischt, letzteres an den Weingeist abgeben muss. Die aufschwimmende Schicht wird den grössten Theil des Oeles enthalten. Die Erfahrung hat nach zahlreichen Versuchen diese Erwartung gerechtfertigt, so dass ich zur *Nachweisung des Ricinusöles in Copaiva* empfehle, die verdächtige Waare mit der vierfachen Menge gewöhnlichen Weingeistes auf 40—60° zu erwärmen und nach der in der Kälte eingetretenen Klärung die obere Schicht abzuheben. Diese enthält nun neben sehr wenig Harz das etwa vorhandene Ricinusöl*), dessen Geruch nach dem Verjagen des Weingeistes und ätherischen Oeles vermittelst des Wasserbades sehr deutlich hervortritt. Die schmierige Beschaffenheit des Rückstandes macht sich hier unzweideutig geltend, weil in jedem Falle nur wenig Copaivaharz in die abgegossene obere Schicht übergegangen sein kann.

---

*) In der *untern* Schicht dergleichen nachzuweisen, gelang in einem eigens dazu angestellten Versuche gar nicht.

Ich weiss nicht, ob in Wirklichkeit diese Verfälschung des Copaivabalsams irgend eine Rolle spielt, das Problem hat aber immerhin ein allgemeineres Interesse, so dass ich die Sache noch einen Schritt weiter verfolgte. Gewöhnlich giebt sich in dem so eben erwähnten Abdampfungsrückstande das Ricinusöl ohne weiteres durch den Geruch kund. Wenn man aber etwas davon mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure kocht, so entwickelt sich der abscheuliche Acroleïngeruch, den man beim Ausblasen eines Talglichtes auch wahrnimmt. Angenehmer ist dagegen der Geruch des Oenanthols, welcher sich leicht und unverkennbar hervorrufen lässt, wenn man den Abdampfrückstand, der Ricinusöl enthält, mit gepulvertem Aetzkali oder Natronkalk mischt und erhitzt. Die geschmolzene oder gesinterte Masse riecht noch sehr lange nach Champignons; reines Copaivaharz oder Copaivaöl erzeugen nichts ähnliches. Wird das ganze Verfahren in dieser Art combinirt, so gelingt es mit aller Sicherheit, das Ricinusöl zu erkennen, wenn es nur 5 p.C. vom Gewichte des Copaivabalsams ausmacht. Aber selbst weniger als 1 p.C. lässt sich bei geeigneter geringer Abänderung des Verfahrens mit Sicherheit nachweisen. Ich denke nicht, dass die zum gleichen Zwecke von Buignet*) benutzte Bestimmung des Brechungsexponenten eben so viel leistet und jedenfalls setzt dieselbe ein theures Instrument, eine sehr feine Beobachtung voraus und gewährt schliesslich noch nicht die volle chemische Begründung des Schlusses auf Ricinusöl, da auch Thran, Leinöl, u. s. w., den gleichen Brechungsexponenten besitzen**).

Mein Verfahren dient übrigens auch gleichzeitig zur Entdeckung ätherischer Oele, welche in betrügerischer Weise zugesetzt wären. In Anbetracht des Preises können nicht leicht andere als Terpentinöl und Sassafrasöl in Betracht kommen, welche beide bei niedrigeren Temperaturen sieden als Copaivaöl und in Weingeist reichlich löslich sind, daher beim Abdampfen der „oberen Schicht“ zuerst durch den Geruch wahrnehmbar sein müssten. Und sollte das Terpentinöl in Form

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 40, 336.

**) Ich finde schliesslich, dass es sogar links und rechts rotirendes Ricinusöl giebt!

von Terpentin beigesetzt sein, so hätte man sich zu erinnern, dass in der oben erörterten Weise aus dem Colophonium, das im Abdampfungsrückstande blieb, leicht Abietinsäure in den charakteristischen dreieckigen Krystallen darzustellen wäre.

Das Princip, nach welchem in obigem das Ricinusöl aus Copaiva abgeschieden wird, lässt sich auf manche andere analoge Fälle mehr übertragen und umgekehrt ist es möglich, dass da oder dort andere Flüssigkeiten als Weingeist noch leichter zu benutzende Diffusionserscheinungen darbieten. Im vorliegenden Falle versuchte ich noch die Anwendung des Benzins gleichzeitig mit Weingeist, da sich diese beiden Flüssigkeiten nicht mischen. Der Erfolg schien mir aber keine Vortheile zu bieten.

Zu einer vermittelst des oben mitgetheilten Verfahrens nicht erkennbaren Verfälschung des Copaivabalsams eignet sich der sogenannte *Gurjun-Balsam* *). Als unterscheidende Merkmale können benutzt werden die namentlich beim Verdünnen mit Benzol auffallende Fluorescenz, welche bei Copaiva so gut wie gar nicht vorkommt. Ferner verwandelt sich Gurjunbalsam bei 200° in eine zähe feste und fest bleibende Masse, Copaiva bleibt (nach S. 245) vollkommen flüssig. Das Harz des Gurjunbalsams ist weniger löslich als das Copaivaharz. Schon vor 10 Jahren hatte de Vrij gezeigt, dass beim Schütteln des ersteren mit Benzol zahlreiche Flocken ungelöst bleiben, während Copaiva sich klar mischt. Dieses Verhalten lässt wohl Gurjun für sich erkennen, nicht aber in Mischung mit Copaiva. Versetzt man hingegen die filtrirte klare Lösung von Gurjun in Benzol mit Amylalkohol oder auch nur mit Aethylalkohol, so entsteht eine Trübung. Da nun Copaiva, Benzol, Aceton und Amylalkohol vollkommen klar mischbar sind, so ist hierin ein Mittel zur Erkennung von Gurjunbalsam gegeben, welches doch wenigstens einen Zusatz von ungefähr 10 p.C. des letzteren anzeigt. Käme es darauf an, die Schärfe dieser Probe zu steigern, so müsste durch andauerndes Erhitzen im Wasserbade das ätherische Oel ver-

*) Ueber dessen Herkunft vergl. die pharmakognostischen Hand- und Lehrbücher, z. B. das meinige p. 83.

jagt werden. Der Rückstand von reinem Copaivabalsam wird bei 100° vollkommen flüssig, unter 60 — 80° vollkommen spröde; das Gurjunharz verhält sich ganz anders, indem es sich selbst bei 100° nicht eigentlich verflüssigt, aber auch unter 60—80° nicht fest wird, sondern eine eigenthümliche Zähigkeit bewahrt. Dieses Harz löst sich in kochendem gewöhnlichen Weingeist nur zum Theil, es bleibt eine leichte, körnige, doch amorphe Masse zurück, welche selbst von kochendem absoluten Alkohol nicht aufgenommen wird. Der schwer lösliche Antheil des Gurjunbalsams zeigt demnach eine sehr bestimmte Eigenthümlichkeit und würde, wenn grössere Mengen des Balsams zu Gebote ständen, einer genaueren Untersuchung werth sein; möglich, dass er sich mehr dem Wachse anreiht. Auffallender Weise löst er sich in Aether und Benzol, nicht in Kali; er allein bedingt die Weichheit des Abdampfungsrückstandes des Gurjunbalsams, indem der andere von kochendem Weingeist gelöste Theil nun ein ganz sprödes Harz hinterlässt.

Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass es ebenso gut eine ganze Reihe unter sich etwas verschiedener Gurjun- (Dipterocarpus-) Balsame, giebt; der meinige enthält nur 10 p.C. ätherisches Oel und besitzt ein sehr geringes Rotationsvermögen, das aber wegen der dunkeln Färbung des Balsams nicht genau zu messen ist und bei Verdünnung desselben allzu rasch abnimmt. Seine amorphen Bestandtheile zeigen somit bestimmte Eigenthümlichkeiten, während die krystallisirte Gurjunsäure mit der Metacopaivasäure übereinzukommen scheint.

Zum Schlusse sei es gestattet, noch einen Blick auf den Ausgangspunkt dieses Aufsatzes, auf die *Abietinsäure* zu werfen, deren Identität mit Copaivasäure erörtert wurde. Von Seite des gründlichen Bearbeiters der ersteren *) ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die jedenfalls isomere Pimarsäure aus dem Terpentin oder Galipot von Bordeaux (von Pinus maritima) auch mit der Abietinsäure zusammenfalle, welcher Ansicht Maly's, neuerdings auch Kraut**) beigetreten ist,

*) Dies. Journ. **96**, 140.

) Gmelin's Handb. d. organ. Chem. **4, 1753.

während die entgegengesetzte Meinung von Siewert und von Duvernoy*) vertreten wird. Ich habe grössere Mengen von Pimarsäure aus zuvor im Wasserbade völlig getrocknetem Galipot in derselben Weise, wie eben (S. 238) bei Abietinsäure erwähnt, (jedoch vermittelst 2, nicht 3 Theilen verdünnten Weingeistes) dargestellt. Auch nach dem Verjagen des ätherischen Oeles und Wassers verhält sich der Galipot keineswegs wie das Colophonium. Schon das Mikroskop zeigt, dass ein grosser Theil des ersteren krystallisirt ist, aber die rechtwinkeligen langen Täfelchen dieser Harzsäure sehen weder den krummflächigen Krystallen in den hiesigen Abietineen-Terpentinen ähnlich, noch den dreieckigen der Abietinsäure. So weit ich die Sache im Augenblicke verfolgen kann, stimmen die letzteren überein mit der krystallographischen Schilderung, welche Siewert**) für die Sylvinsäure gegeben hat. Auf das allerbestimmteste aber weicht hiervon der krystallographische Habitus der von mir erhaltenen Pimarsäure ab. Niemals kommen hier die dünnen, mit zunehmender Reinheit immer isolirter auftretenden dreieckigen Tafeln der Abietinsäure vor, sondern die rechtwinkeligen Pimarsäure-Tafeln gruppiren sich selbst bei höchster Reinheit immer zu ansehnlichen dichten Warzen, wie sie in Abietinsäurelösungen gar nicht erscheinen. Ich habe einen Ueberschuss beider Säuren in vollkommen reinen Krystallen mit Weingeist bei 40° anhaltend geschüttelt und beide Lösungen unter öfterem Schütteln ein paar Tage bei 12° C. erhalten. Klar abgegossene und gewogene Mengen der gesättigten Lösungen wurden im Wasserbade eingedampft und gefunden, dass die der Abietinsäure 12,89 p.C. enthalten hatte, die der Pimarsäure nur 9,25. Die erstere erforderte mithin das 6,7fache Gewicht Weingeist zur Auflösung, die letztere das 9,8fache.

Bei raschem Eindampfen der Pimarsäurelösung scheiden sich Krystalle aus, bei gleicher Behandlung der Abietinsäure erhält man einen amorphen Harzklumpen, obwohl die krystallisirte Säure bei 100° nicht schmilzt.

*) Dissertation über Pimarsäure. Tübingen 1865.

**) Gmelin 4, 1739.

Es scheint mir also keinem Zweifel zu unterliegen, dass wir es hier mit zwei verschiedenen Säuren zu thun haben.

Duvernoy hat durch die Destillation der Pimarsäure eine in „halben Ellipsen“ krystallisirende neue Säure erhalten, die er mit der Sylvinsäure zu identificiren geneigt ist. Erinnert man sich hierbei der oben S. 157 beschriebenen krummflächigen Krystalle, so liegt der Gedanke nahe, dass die durch Wasseraufnahme in unseren Coniferen-Harzsäften anschliessenden Krystalle doch vielleicht nicht Abietinsäure sind, obwohl die entsprechenden Harzrückstände Maly zufolge alle diese letzteren geben. Immerhin ist die wohl charakterisirte Abietinsäure zweifellos bisher nur aus amerikanischem Colophonium gewonnen worden, mir wenigstens ist es nicht gelungen, in der Natur, in den freiwillig körnig gewordenen inländischen Harzen, die Krystallformen der Abietinsäure wieder zu finden.

Aus Galipot habe ich in der Seite 238 angegebenen Weise keine Abietinsäure erhalten und auch darin verhält sich Galipot verschieden vom Colophonium, dass der von 70procentigem Weingeist gelöste Antheil des ersteren nach dem Verjagen desselben und nach völligem Austrocknen selbst durch erneute Behandlung mit zur Lösung nicht hinreichenden Mengen Weingeist keine Krystalle giebt. Zur Gewinnung der Pimarsäure ist es daher zweckmässiger, nach der ursprünglichen Vorschrift Laurent's den Galipot erst mit Weingeist (aber besser mit nur 70procentigem) auszuziehen und den schon krystallisirten Rückstand aus möglichst wenig schwachem Weingeist umzukrystallisiren. Die Ausbeute ist daher auch immer geringer, als bei Colophonium, das zum grössten Theil umgewandelt werden kann, während im Galipot ein sehr grosser Theil sich nicht in krystallisirte Harzsäure überführen lässt.

Die früher allgemein angenommene Entstehung der Harze aus den ätherischen Oelen ist bekanntlich neuerdings wieder fraglich geworden und Maly's Arbeit namentlich macht eine einfache Beziehung der Coniferen-Harze zum Terpentinöl wenig wahrscheinlich. Eine Spaltung des Harzes oder Colophoniums aber, woraus z. B. ätherisches Oel hervor-

ginge, ist noch nicht beobachtet. Bei der Behandlung weingeistiger Harze oder Colophoniumlösungen jedoch fiel mir wiederholt ein unverkennbarer aromatischer Geruch nach Anis auf, obwohl es nicht gelang, ein Oel aus dem Gemische zu erhalten und auch z. B. Zucker sich nicht fand.

Ich denke durch die obigen Bemerkungen bestätigt zu haben, dass

1) die Abietinsäure eine sehr wohl charakterisirte und aus amerikanischem Colophonium mit grosser Leichtigkeit zu gewinnende Säure ist*).

2) Wenn Maly aber dieselbe in den Abietineen-Harzen allgemein verbreitet glaubt, so ist zu erinnern, dass die Form der im Terpentine von Abies excelsa, Abies pectinata, Pinus sylvestris natürlich vorkommenden Kryställchen wenigstens nicht die der künstlich bereiteten Abietinsäure ist.

3) Die Harzsäure der Pinus maritima, die Pimarsäure, ist bestimmt von Abietinsäure verschieden.

4) Wie in den Coniferen-Terpentinen, so giebt es auch in den Copaiva-Sorten mehrere krystallisirende Säuren, welche aber zu den Harzen, von welchen sie begleitet sind, nicht in dem Verhältnisse eines Hydrates stehen, wie die Abietinsäure zum Colophonium.

5) Die Copaivasäure ist von der Abietinsäure verschieden und ohne Einfluss auf das Verhalten des Copaivabalsams zu Alkalien.

6) Durch Mischung kann man optisch unwirksamen Copaivabalsam herstellen.

7) Ricinusöl, selbst wenn es nur 1 p.C. beträgt, lässt sich in Copaiva sicher nachweisen.

8) Die Nachweisung des Gurjunbalsams gelingt ebenfalls, wenn die geringe Löslichkeit seiner amorphen Bestandtheile berücksichtigt wird.

Bern, Mai 1867.

---

*) Auch ihr Natriumsalz krystallisirt in schönen Warzen.

XXXIV.

Notizen.

1) Neue Bereitungsweise des Sauerstoffs.

Das Verfahren von A. Mallet (Compt. rend. t. **64**, p. 226) beruht auf der Eigenschaft des Kupferchlorür Cu_2Cl, Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren und ein Oxychlorür $CuCl,CuO$ zu bilden, das auf 400° erhitzt den Sauerstoff wieder abgiebt, und das Chlorür regenerirt.

Durch diesen Process kann man hinreichend reinen Sauerstoff fast ohne Verlust des ursprünglichen Materials erhalten, denn dieser kann bei Apparaten, die die Darstellung im Grossen gestatten, vermieden werden. Das in horizontalen, um ihre Axe drehbaren Retorten befindliche Material wird nie aus diesen entfernt, sondern Destillation und Absorption wird in demselben Gefässe vorgenommen.

Um das Schmelzen des Kupferchlorürs zu vermeiden setzt man diesem Sand oder Thon zu. Die Rotation der Retorten dient dazu, die Temperatur bei der Destillation gleichmässig zu vertheilen und bei der Absorption die Substanz recht innig mit der Luft in Berührung zu bringen. Die zur Zersetzung nöthige Temperatur ist verhältnissmässig sehr niedrig, sie überschreitet nicht die Temperatur, wobei sich chlorsaures Kali zersetzt, denn im Kleinen kann man mit Glasgefässen operiren.

Die Absorption geht sehr schnell vor sich, wenn die Substanz etwas feucht und der Luftstrom genügend ist. Bei der Rotation der Retorten sind drei bis vier Stunden ausreichend.

Man hat fast keinen Verlust, denn bei einer Reihe von zwölf Operationen, die der Vf. nach einander mit demselben Material anstellte, das bei der Absorption stets aus der Retorte entfernt wurde, verloren 100 Grm. 9 Grm. und lieferten 36,760 Liter Sauerstoff, was einen Verlust von 1 Kilogrm. auf 4 Kubikm. ergiebt. Nimmt man die Destillation und Absorption in ein und demselben Gefässe vor, so ist der Verlust fast gleich Null. 1 Kilogrm. Material liefert überdiess 28 bis 30 Liter Gas.

Mit demselben Material und demselben Apparate lässt sich auch auf eine sehr einfache Weise Chlor darstellen. Man braucht nur zu dem Oxychlorür Salzsäure hinzuzufügen, die dasselbe in Chlorid CuCl umwandelt. Im Grossen würde man gasförmige Salzsäure, wie sie bei der Sodafabrication sich bildet, verwenden.

---

2) Ueber eine von alten Völkern Südamerikas dargestellte Legirung von Kupfer, Silber und Gold

giebt A. Damour folgende Notiz (Compt. rend. t. **64**, p. 100). Das untersuchte Stück Legirung war eine dünne Platte, die mit verschiedenen Figuren in Relief verziert war; sie brach bei schwacher Biegung und war an einigen Stellen mit einer Kruste von Kupferoxydul und kohlensaurem Kupferoxyd bedeckt. Im frischen Bruche war ihre Farbe blassroth, ähnlich der des Kupfers. Das spec. Gew. betrug 10,41. Sie schmilzt nahezu bei der Temperatur, wo Gold schmilzt. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt sie und überzieht sich mit einer grauen Kruste. Mit Borax geschmolzen, färbt sie den Fluss bläulichgrün, und bildet ein rothes Korn, das sich nicht mit dem Achatpistill, wohl aber durch den Hammer ausplatten lässt. Die Legirung färbt die Phosphorsalzperle dunkel, blaugrün, und bei fortgesetztem Schmelzen erhält man ein dehnbares, hellgelbliches Korn.

Salpetersäure löst selbst in der Kälte leicht das Silber und Kupfer auf; Gold bleibt in der Form des Stückes schwammig zurück. Die Analyse gab folgende Resultate:

Gold	0,3549
Silber . . .	0,1194
Kupfer . . .	0,5235
	0,9978

Das Gold und Kupfer wurden in metallischem Zustande, das Silber als Chlorsilber gewogen.

---

3) Ueber das Thalliumamalgam

giebt J. Regnauld (Compt. rend. t. **64**, p. 611) einige Notizen. Das Thallium verbindet sich direct mit Quecksilber. Bringt man Quecksilber mit oxydfreiem Thallium zusammen, so tritt

schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Vereinigung beider ein, und bei dieser Verbindung wird Wärme frei. Das Thallium verhält sich elektropositiv gegen das Amalgam.

---

4) Ueber die Adhäsion der Gase an der Oberfläche fester Körper.

Von

M. Matteucci.

(Compt. rend. t. 64, p. 14.)

Es ist bekannt, dass wenn man in zwei mit destillirtem Wasser gefüllte Röhren ein Paar gut gereinigte und zuvor erwärmte Platinplatten bringt und in die eine Röhre etwas Wasserstoffgas und in die andere etwas Sauerstoffgas treten lässt, beim Schliessen der beiden Platinplatten ein elektrischer Strom entsteht, der so lange dauert, als noch Gase im freien Zustande vorhanden, und dass diese unter Bildung von Wasser verschwinden. Wenn ein elektrischer Strom Wasser zersetzt, so adhäriren die dabei sich entwickelnden Gase auf den Elektroden und taucht man diese in Wasser, so erhält man einen secundären Strom wie in angegebenem Versuch.

Platten von Platin, Gold, Silber, Glas, Porzellan, die man einige Zeit in Wasserstoffgas gelegt hat, sind nach dem Herausnehmen mit einer Schichte von adhärirendem Gas umgeben; genau so verhalten sie sich in Sauerstoffgas. Bringt man Körper, die vorher in Wasserstoffgas gewesen sind, in Sauerstoffgas oder umgekehrt, so bemerkt man eine Verminderung des Gasvolumens, die nicht eintreten würde, wenn man die Platten vor dem Eintauchen in das zweite Gas erwärmt hätte, ein Beweis von der Adhäsion einer Gasschicht auf festen Körpern.

XXXV.

Ueber die Elementaranalyse organischer Körper.

(Hierzu Tafel I.)

Einen neuen Beitrag zur Lösung des Problems, in den organischen Körpern Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, ja selbst den Stickstoff in ein und derselben Menge von Substanz quantitativ zu ermitteln, hat E. H. v. Baumhauer mitgetheilt (Extrait des Archives Néerland. T. I).

Die Bestimmung des Sauerstoffs besteht wesentlich in der Anwendung eines zur Verbrennung der Kohle erforderlichen Salzes, dessen Sauerstoffgehalt constant und leicht vollständig auszutreiben ist. Als solches hat der Vf. das schon von Ladenburg (dies. Journ. **96**, 346) jedoch in einer andern Weise angewendete jodsaure Silber am geeignetsten gefunden.

Das Verfahren für die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs ist folgendes (s. die Zeichnung):

Die an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre von etwa 70—80 Cm. Länge enthält bei *z* einen Pfropfen von Kupferdrehspänen 20 Cm. lang, bei *x* Bruchstücke von gewaschenem und geglühtem Porcellan (10 Cm.), bei *c* eine 25 Cm. lange Schicht körnigen Kupferoxyds, bei *e* ein Schiffchen mit der zu analysirenden Substanz und bei *a* ein Schiffchen mit einer gewogenen Menge jodsauren Silberoxyds.

Zuerst wird, wenn das Kupferoxyd völlig ausgeglüht und erkaltet ist, die Schicht *z* in starkes Glühen versetzt und aus dem Apparat *A* ein schwacher Wasserstoffstrom übergeleitet. Hierauf verjagt man den Wasserstoff durch einen Strom Stickstoffgas aus dem Behälter *B*. Diese beiden Gase werden, ehe sie ins Verbrennungsrohr treten, durch das in *n* glühende Kupfer vom Sauerstoff befreit und dann durch Röhren geleitet, deren erste mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücken, die zweite Natronkalk und Chlorcalcium enthalten.

Ist die Verbrennungsröhre mit Stickstoff gefüllt, so legt man das Chlorcalciumrohr *i* und den Kaliapparat *k* vor, welcher bei *X X* mit der Luft communicirt, lässt den Stickstoff

noch eine Weile durchstreichen und wägt dann die beiden Apparate, worauf sie wieder an der Verbrennungsröhre befestigt werden.

Nun beginnt die Verbrennung in gewöhnlicher Weise und wenn die zu untersuchende Substanz verkohlt ist, erhitzt man das jodsaure Silber langsam und successiv bis es völlig zersetzt ist. Während dieser ganzen Zeit geht fortwährend ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat, der nach beendigter Verbrennung während des Erkaltens der Theile von X bis a noch eine Zeitlang erhalten wird. Die Schicht bei z nämlich bleibt im Glühen und wenn die Apparate i und k losgeknüpft und gewogen sind, legt man ein neues gewogenes Chlorcalciumrohr an die Verbrennungsröhre und vertauscht den Stickstoffstrom mit einem Wasserstoffstrom. Es wird nun dasjenige Kupferoxyd, welches in z aus dem überschüssigen Sauerstoff des jodsauren Silbers entstanden ist, reducirt und sein Sauerstoff in der Gestalt von Wasser entfernt, welches im neuen Chlorcalciumrohr zur Wägung gelangt.

Man hat nun alle Daten für die Berechnung des Sauerstoffgehalts der Substanz. Nennt man a die in der gefundenen Kohlensäure enthaltene Sauerstoffmenge, b die in dem bei der Verbrennung der Substanz aufgefangenen Wasser enthaltene, b' die in dem Wasser des zweiten Chlorcalciumrohrs enthaltene und c die in dem jodsauren Silber enthaltene, so ergiebt sich die in der Substanz vorhandene Sauerstoffmenge O aus der Gleichung

$$O = a + b + b' - c.$$

Als Belege für die Methode giebt der Vf. zwei Beispiele:

In 0,452 Grm. Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, mit 1,256 $AgJO_6$ verbrannt, war $a = 0,322$, $b = 0,08$, $b' = 0,133$, $c = 0,2125$, folglich $O = 0,3227$ = 71,39 p.C. Die Rechnung verlangt 71,11 p.C.

In 0,493 Grm. Harnsäure, mit 4,125 Grm. $AgJO_6$ verbrannt, war $a = 0,4676$, $b = 0,0951$, $b' = 0,2747$, $c = 0,6979$, also $O = 0,1395$ = 28,30 p.C. Die Rechnung für $C_5H_4N_4O_6$ verlangt 28,58 p.C.

Soll in einer Substanz neben dem Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff auch der Stickstoffgehalt bestimmt werden, so

dient dazu der hinter dem Kaliapparat *k* angebrachte Apparat. Dieser besteht aus einer in C.C. getheilten Röhre *M* und einer ungetheilten *N*, beide von gleichem Durchmesser, an beiden Seiten offen und mit einander durch eine solide Kautschuckröhre verbunden. Zwischen ihnen ist auf dem sie tragenden Brett die in Mm. getheilte Glasscala *Q*, das Heberbarometer *O* und das Thermometer *T* befestigt. Das Verfahren ist folgendes:

Wenn die Vorrichtungen so weit gediehen sind, dass, wie im Vorigen beschrieben, die Apparate *i, k* gewogen und mit Stickstoff gefüllt sind, ferner das eingegossene Quecksilber die Röhren *M* und *N* etwa halb füllt, zieht man *N* an der über die Rolle *s* laufenden Schnur in die Höhe und füllt in Folge dessen das Rohr *M* mit Quecksilber ganz an. Hierauf wird durch die Kautschuckröhre *s s* der Kaliapparat *k*, der für diese Operation noch mit Kalistücken *r r* versehen ist und horizontal stehen muss, damit in *m* ungehinderter Gasdurchgang statt finde, mit der Röhre *M* dicht verbunden und der Stickstoffstrom noch so lange unterhalten, bis das in *M* fallende Quecksilber Theilstriche der Röhre trifft. Dann wird der ganze vordere Theil der Verbrennungszurichtung durch den Quetschhahn *b* abgesperrt und das Rohr *N* so weit herabgesenkt, bis in ihm die Quecksilberoberfläche etwa 200 Mm. tiefer als in dem Rohr *M* steht. Nun löscht man alle Lampen aus, lässt vollständig erkalten und notirt die Quecksilberstände in den Röhren *M* und *N* nach der Scale *Q*, in *M* auch an der C.C.-Theilung desselben, ferner Barometer- und Thermometerstand. Hierauf bringt man durch Heben von *N* die Quecksilberoberflächen in *M* und *N* nahezu in gleiches Niveau, wartet $^1/_2$ Stunde und macht dieselben Notirungen wie eben erwähnt. Dadurch ergiebt sich der Gasinhalt *V* des ganzen Apparats nach der Formel

$$V = \frac{T(b' - k')}{(b \pm k) - (b' - k')}$$

worin *T* die Differenz in C.C. zwischen den beiden in *M* abgelesenen Volumen bedeutet, *b'* die Barometerhöhe der ersten, *b* die der zweiten Ablesung, *k'* die Differenz des Quecksilberniveaus in den Röhren *M* und *N* bei der ersten, *k* dieselbe bei

der zweiten Notirung; diese kann selbstverständlich positiv, negativ, auch = 0 sein. Das so erhaltene Gasvolum wird schliesslich wie bekannt mit Berücksichtigung des Barometerdrucks und der Temperatur auf 0° corrigirt.

Nun beginnt die Verbrennung wie oben, jedoch ohne Wegnahme des Quetschhahns *b* und ohne das jodsaure Silber zu erhitzen. Ist die Verkohlung vorüber und der Apparat mehrere Stunden lang erkaltet, so nimmt man an dem Gasapparat wieder die eben beschriebenen Volumablesungen vor und erhält in der Zunahme das Volum Stickstoff der Substanz, welches nach üblicher Weise in Gewicht übertragen wird.

Darauf wird der Gasaufsammlungsapparat bei *XX* von dem übrigen Theil des Verbrennungsapparats losgelöst, der Quetschhahn *b* weggenommen und die Verbrennung von Neuem eingeleitet. Der schwache Stickstoffstrom durchströmt die im Glühen befindliche Röhre, das Erhitzen des jodsauren Silbers vollbringt die Oxydation und der Wasserstoffstrom beschliesst wie oben angegeben die Vollendung der Analyse.

Analytische Belege für diesen Theil des Verfahrens hat der Vf. nicht gegeben.

[So sinnreich und verhältnissmässig nicht zu complicirt diese Methode für die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs ist, so scheint sie doch ein Bedenken zu treffen, wenn dieses nicht durch Zusatz von Kupferoxyd zu der im Schiffchen verbrennenden Substanz gehoben wird. Es ist nämlich bekannt, dass viele organische Substanzen, für sich erhitzt, ihren Stickstoffgehalt nicht vollständig abgeben, dass sie es auch im Gemenge mit Kupferoxyd nur dann thun, wenn dieses in reichlicher Menge und innig mit der Substanz gemischt, vorhanden ist. D. Red.]

XXXVI.

Einige Beiträge zur Experimental-Chemie.

Von

Gustav Merz.

1) Das *blaue Licht des im Sauerstoff verbrennenden Schwefels* lässt sich durch Anwendung einer schwer schmelzbaren Kugelröhre *längere Zeit andauernd* und *sehr intensiv* erhalten. In die Kugel bringt man einige Grm. Schwefel und in die enge Röhre vor der Kugel einen Kohlensplitter, den man, sobald der Sauerstoff langsam durchströmt, mittelst einer Lampe von aussen entzündet und dann auf den Schwefel gleiten lässt; letzterer wird dann, wenn er schon brennt, mit der Lampe beliebig stärker erhitzt, um dadurch, wie durch Veränderung der Geschwindigkeit des durchströmenden Sauerstoffs die Verbrennung zu reguliren. Die schweflige Säure leitet man in Natronlauge. Ohne obigen Kunstgriff mit dem Kohlensplitter hat man öfters kleine Explosionen beim Beginn zu gewärtigen.

2) In manchen Fällen ist es unbequem, *zur Entzündung des Wasserstoffs oder Knallgases* die Spannungselektricität zu benutzen. In Ermangelung einer Elektrisirmaschine verwende ich die *in Wärme umgesetzte strömende Elektricität*, z. B. bei der elektrischen Pistole. Letztere kann man sich ganz einfach aus einem stark wandigen 10 Cm. langen und 3 Cm. weiten Glasrohr herstellen, in dessen Ende ein Kork mit einem durch Glasröhrchen gesteckten dünnen Platindraht, an dessen äusseren Enden sich stärkere Drahtösen befinden, eingekittet ist, während das andere Ende durch einen lang angebundenen und nicht zu fest sitzenden Kork verschliessbar ist. Diese Einrichtung gewährt den Vortheil, dass man den Draht in der mit reinem Wasserstoff gefüllten Röhre glühen sieht, wogegen die Explosion erst dann möglich wird, wenn durch momentanes Lüften des Korkes etwas Wasserstoff aus- und Luft eingetreten ist.

3) Ein die *verschiedenen Entzündungstemperaturen gasförmiger Stoffe* anschaulich machender Versuch ist folgender.

Ein 2 Mm. dicker Kupferdraht wird mit dem zu einem 1 Cm. weiten Ring zusammengebogenen Ende in der Bunsen'schen Flamme zum Glühen gebracht und dann im geeigneten Momente in ausströmendes Leuchtgas, oder in einen Wasserstoffstrom, über ein Schälchen mit Aether oder mit Schwefelkohlenstoff geführt. Der Aetherdampf entzündet sich nur an dem fast bis zum Schmelzen erhitzten Draht, während das Leuchtgas sich schon in Hellrothglühhitze und der Wasserstoff am rothglühenden Draht entzündet. Der Schwefelkohlenstoff kann noch wiederholt mit dem längst nicht mehr glühenden Draht entzündet werden. Die verschiedenen Temperaturen kann man aus der verschiedenen Lichtemission und aus der zum Entzünden nöthigen Schnelligkeit des Herüberführens des Drahtes erkennen.

4) *Instructive* und sehr *schnell auszuführende Diffusionsversuche* sind ausser den gewöhnlichen folgende. Ein ca. 10 Cm. weiter Trichter wird mit einer straff ausgespannten *Kautschukmembran*, wie sie in den bekannten rothen Luftballons geboten ist, überzogen, wobei das Abgleiten des übergelegten Randes durch Aufstreichen von geschmolzenem Schwefel verhindert wird. Der Trichter wird nun, mit der weiten Mündung nach unten gekehrt, durch ein kurzes Kautschukrohr mit einem U-förmig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen langer abwärts steigender Schenkel unten umgebogen ist und in Wasser taucht. Senkt man den Trichter in ein flaches cylindrisches Gefäss mit *etwas Aether*, so dass der letztere noch 1 Cm. von der Membran entfernt ist, so findet rasch eine starke Diffusion des Aetherdampfes in den Trichter statt, so dass sich die Membran stark nach aussen wölbt und die Luft schnell aus dem Trichter durch das Wasser entweicht. Kehrt man nach beendigter Diffusion den Versuch um, indem man das Gefäss mit Aether entfernt, so diffundirt der Aetherdampf wieder sehr schnell aus dem Trichter, so dass sich die Membran stark nach innen wölbt und das Sperrwasser, wenn die Röhre eng ist, fusshoch emporgedrückt wird. Ferner zeigt eine *Collodiummembran* sehr gut ihre grosse *Durchlässigkeit* für *Ammoniakgas*, während sie für *Chlorwasserstoffgas weniger durchlässig* ist. Man überzieht zwei etwa 10 Cm. weite Trichter mit Collodiumhaut,

indem man das Collodium auf einer Glasplatte ausgiesst, dann die noch feuchte Haut ablöst, auf den Trichter breitet und die vorstehenden Ränder schnell mit dem genässten Finger festklebt. Das Abgleiten des Randes wird durch baldiges Aufstreichen von Lack oder geschmolzenem Wachs verhütet. Die beim Trocknen sich sehr straff spannende Haut reisst unter Umständen; um diess zu verhindern, muss man das Collodium aus ganz wasserfreiem Aether und Alkohol bereiten (ebenso zur Anfertigung der Luftballons), da wässerhaltiges Collodium eine Haut liefert, welche beim Trocknen ausserordentlich stark zusammenschrumpft. Andererseits ist es beim Aufbewahren der Trichter zweckmässig, die Luft in denselben dadurch feucht zu halten, dass man die enge Röhre in eine mit verdünntem Weingeist gefüllte Flasche tauchen lässt, aus der auch noch ein Docht in den Trichter hineinführt. Sollte später die Haut so stark eingetrocknet sein, dass sie undurchlässig ist, so genügt ein Aufpinseln von Alkohol, um sie wieder permeabel zu machen. Der Versuch selbst besteht darin, dass man mittelst einer einfachen spritzflaschenähnlichen Vorrichtung ammoniakhaltige Luft in den Trichter bläst und ihn in ein Becherglas senkt, dessen Boden mit roher Salzsäure bedeckt ist; es bilden sich sofort ausserhalb des Trichters die dicksten Salmiaknebel, während der Trichter selbst klar bleibt. Bläst man dagegen in den anderen Trichter chlorwasserstoffhaltige Luft und senkt ihn in ein Ammoniak enthaltendes Glas, so bildet sich nur im ersten Moment ausserhalb des Trichters etwas Salmiak, während der Trichter selbst sich bald mit dickem Salmiaknebel erfüllt.

Die *dünne Haut unter der kalkigen Schale des Eies* eignet sich gut, um die *starke Diffusion des Wassers,* im *Gegensatz zum Alkohol* zu zeigen. Ein Hühnerei wird durch Einlegen in verdünnte Salzsäure und öfteres Abreiben in etwa $^1/_2$ Stunde von der kalkigen Schale gänzlich befreit und dann, ganz in Wasser untergetaucht, auf einer Wage ins Gleichgewicht gebracht. Schon in $^1/_2$ Stunde hat es merklich an Gewicht zugenommen und quillt beim längeren Liegenlassen zuletzt sehr stark auf. Lässt man dagegen das Ei nun in Weingeist tauchen, so zeigt in ganz kurzer Zeit die Wage eine Gewichtsabnahme an.

5) *Die grosse Capacität der menschlichen Lunge* wird anschaulich gemacht, wenn man eine ca. 5 Liter fassende Glasglocke in einer pneumatischen Wanne fest anbindet und dann durch einen weiten, mit weitem Glasmundstück versehenen, bis in das Gewölbe der Glocke reichenden Gummischlauch bei zugehaltener Nase und nach völligem Aus- resp. Ein-Athmen in einem Athemzuge die Luft aus der Glocke aussaugt, resp. das Wasser aus der Glocke herausbläst. Dagegen wird das kleine Volumen der mit jedem Athemzuge ein- und austretenden Luft sichtbar, wenn man bei zugehaltener Nase durch ein weites Glasrohr in einen damit verbundenen ca. $^1/_2$ Liter fassenden Collodiumballon (feuchte Thierblase) athmet.

6) *Die Gase*, welche sich beim *Verbrennen des Pyroxylins im offenen Gefässe* entwickeln, kann man leicht auffangen, um den Gehalt derselben an Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd nachzuweisen. Man steckt in ein enges und ca. 10 Cm. langes Probirröhrchen etwa $^1/_2$ Grm. Schiessbaumwolle oder Schiesspapier, woraus man einen langen Wickel gebildet hat, und führt das Glas, wenn das Pyroxylin ca. 2 Cm. weit verbrannt ist, sehr rasch und etwas geneigt haltend, unter die Mündung eines in der Wanne bereitstehenden und mit Wasser gefüllten Cylinders von ca. 20 Cm. Länge und 6 Cm. Weite. Auf gefahrlose Weise sammeln sich so in einigen Augenblicken ca. 300 C.C. eines trüben Gases an, welches beim Herausheben des Cylinders mit der eintretenden Luft rothe Dämpfe bildet und für sich entzündet mit hoher Flamme brennt.

7) *Die Entstehung von Kohlenoxydgas durch Zersetzung von Kohlensäure mittelst glühender Kohle* ist leicht zu demonstriren durch Anwendung einer kleinen Platinröhre, die man sich durch Zusammenrollen eines ca. 8 Cm. langen und 4 Cm. breiten Platinbleches herstellt, so dass eine ca. 6 Cm. weite Rolle entsteht. Diese wird an beiden Enden auf kurze Glasröhren geschoben, mittelst dünnen Drahtes befestigt und nun mit Kohlensplittern lose ausgefüllt, so dass man durch Erhitzen der Platinröhre bis zum Hellrothglühen die hindurchgeleitete Kohlensäure leicht zersetzen, und das Kohlenoxyd direct anbrennen oder über Wasser auffangen kann.

8) *Das Verhalten der Kohlensäure zu Wasser unter höherem Druck* lässt sich mit folgender Vorrichtung erläutern. Ein möglichst gleichweites, dickwandiges, ca. 12 Mm. weites und 40 Cm. langes Glasrohr ist an einem Ende zugeschmolzen und am anderen wenig ausgeweitet. In dieses Rohr passt ein luftdicht schliessender, aber doch sehr leicht zu bewegender Kolben, dessen Stange ein Holzstab mit rundem Griff ist, und dessen Liderung ein hinreichend weites, an die Kolbenstange festangebundenes, vorn aber ca. $1^1/_2$ Cm. weit freiliegendes Stück glattes Kautschukrohr bildet, in welches eine kleine Stein- oder Glaskugel, wie sie zum Spielen dient, von solchem Durchmesser eingelegt wird, dass die hierdurch etwas ausgebauchte Kautschukröhre völligen Schluss bewirkt. Ist die Glasröhre über Wasser bis auf 6 Cm. gefüllt, so lässt sich der genässte Kolben leicht einsetzen und beliebig weit hineinschieben; schüttelt man nun heftig, so zeigt sich das Wasser, wenn man den Kolben wieder in seine frühere Lage bringt, stark moussirend, während es ohne Schütteln keine überschüssige Kohlensäure aufnimmt.

9) Bekanntlich *giebt es eine Grenze, über die hinaus die Oberfläche einer leuchtenden Flamme nicht vergrössert werden darf, ohne dass sich die Lichtmenge verringert.* Folgender Apparat macht diess anschaulich. Ein kurzer ca. 4 Cm. weiter Glascylinder ist an einem Ende mit kurzem Ansatzrohr zur Einleitung des Leuchtgases und am anderen Ende mit einem Kranz von ca. 10 engen und kurzen Fortleitungsröhrchen besetzt; auf letzteren sind mittelst kurzer Kautschukröhrchen ca. 8 Cm. lange und zu einer Spitze ausgezogene Glasröhrchen aufgesetzt, welche kurz über der Verbindungsstelle durch eine kranzförmig durchlöcherte Pappscheibe gesteckt sind und weiter oben durch einen engen Kautschukring (Abschnitt einer Kautschukröhre) gegen einander gedrückt werden. Im normalen Zustande fliessen nun sämmtliche Flammenstrahlen zu einer grossen Flamme von bedeutender Lichtstärke zusammen; verdreht man aber die Pappscheibe ein wenig, so dass die Spitzen der Glasröhren auseinander gezerrt werden, so werden die einzelnen Flammen von einander getrennt und die Leuchtkraft nimmt in höchst überraschender Weise ab, während der

normale Effect durch Zurückdrehen der Pappscheibe wieder herbeigeführt wird.

10) Der von Roscoe angegebene interessante Versuch, die Verbindung *von Wasserstoff und Chlor durch den Einfluss der wirksamen Strahlen des Magnesiumlichtes* zu bewirken, ist sehr sicher und ohne Bruch des Glases auszuführen, wenn man eine recht dickwandige Glasröhre von ca. 3 Cm. Weite und 20 Cm. Länge wählt, und diese nach dem Einfüllen der Gase, was auch bei Tage unter einem Futteral geschehen kann, mit einem Korke nicht zu fest verschliesst. Ist das Gemenge ganz richtig zusammengesetzt, so reicht ein secundenlanges Brennen von Magnesiumdraht in unmittelbarer Nähe des Glases hin, die Explosion zu bewirken.

11) Der durch Ausziehen der Knochen mit verdünnter Salzsäure erhaltene *Knochenknorpel* lässt sich *für die Dauer weich* erhalten, wenn man ihn nach dem völligen Auswässern einige Tage in concentrirtes Glycerin legt und dann einige Tage abtropfen lässt. Er eignet sich in diesem Zustande sehr gut zur genauen Besichtigung und zeigt namentlich die zellige Structur deutlich.

12) Die *verschiedenen Entzündungstemperaturen von Phosphor, Schiessbaumwolle, Knallquecksilber, Schwefel, Schiesspulver etc.* kann man zur Anschauung bringen durch Benutzung eines kreissectorförmig geschnittenen dünnen Kupferbleches mit ca. 130° Centriwinkel und 10 Cm. Radius, welches an einem Stiel im Retortenhalter befestigt und im Mittelpunkt durch eine Gasflamme erhitzt wird. Die zu entzündenden Substanzen werden in sehr kleinen Mengen auf den Umfangsrand des Sectors aufgelegt.

13) Ein *zur Prüfung auf Jod ganz geeignetes Stärkepapier* ist das gewöhnliche weisse Schreibpapier, welchem fast stets Stärke einverleibt ist. Macht man auf solchem Papiere Züge mit einer verdünnten Lösung von jodsaurem Kali, so erscheinen dieselben, sobald man ein eben angebranntes Streichhölzchen darunter hin bewegt, sofort blauschwarz.

14) Die *Wirksamkeit der Bucher'schen Feuerlöschmasse* (66 p.C. Salpeter, 30 p.C. Schwefel, 4 p.C. Kohle) *lässt sich für populäre Vorträge im Kleinen gut nachweisen.* Man zündet

auf einem etwa 10 Cm. weiten Schüsselchen ein Feuer aus Holzspähnen an, stellt dicht daneben einen kleinen Thontiegel mit wenig Grammen der Löschmasse, und bedeckt das Ganze, wenn die letztere angezündet ist, mit einer wenigstens 30 Cm. weiten und 50 Cm. hohen Glasglocke mit einer Oeffnung im Gewölbe. Hält man die Glaswand möglichst entfernt von der Löschmasse, so ist das Reissen des Glases nie zu befürchten.

15) Die *Entstehung des Kochsalzes* aus Chlor und Natrium lässt sich nicht gut handgreiflich nachweisen, wohl aber die *aus Chlorwasserstoff und Natrium.* In ein mit einer grösseren Glasglocke zu bedeckendes Gläschen mit etwas starker Salzsäure wirft man nach und nach kleine Natriumstücke, welche sich unter Feuererscheinung allmählich lösen. Das gebildete Chlornatrium scheidet sich sofort aus und kann nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Weingeist und Abgiessen der klaren Säure auf einer Gypsplatte ausgebreitet und dort noch einige Male mit Weingeist gewaschen werden, so dass der Geschmack des Pulvers bald rein salzig ist.

16) Das von Böttger zuerst angegebene *eigenthümliche Verhalten des zweifach chromsauren Ammoniumoxydes*, sich beim Erhitzen in eine voluminöse, Theeblättern ähnliche Masse von Chromoxyd zu verwandeln, wird noch interessanter *bei einem grösseren Gehalt des Salzes an Chromsäure.* Zunächst bereitet man sich einfach chromsaures Ammoniumoxyd auf irgend eine Weise z. B. dadurch, dass man eine gewogene Menge Chromsäure neben einer Schale mit einem Gemisch von Salmiak und feuchten Kalkhydrat oder mit Salmiakgeist unter einer Glasglocke einige Tage stehen lässt, bis die Farbe des Salzes durchweg gelb erscheint und die Gewichtszunahme die Aufnahme von 1 Aeq. Ammoniumoxyd anzeigt; dann mischt man der Masse noch 2mal so viel Chromsäure, als man erst angewendet hatte, innig bei, trocknet das orangefarbene Pulver (wahrscheinlich 3fach chromsaures Ammoniumoxyd) im Wasserbad völlig aus und bewahrt es abgeschlossen auf. Erhitzt man eine kleine Quantität davon in einem Platinlöffelchen hoch über der Lampe, so kommt die Masse zum Schmelzen, bläht sich stark auf und verwandelt sich unter Entwickelung von Wasser und Stickstoff in eine sehr volu-

minöse Masse von schwärzlichem chromsauren Chromoxyd. Hierbei bilden sich sehr zierliche spiralig gewundene und fein zugespitzte Ausläufer, die besonders dann an Pflanzenformen erinnern, wenn ihre Farbe grün geworden ist. Diess geschieht aber durch Reduction der noch vorhandenen Chromsäure zu Chromoxyd, indem man die schwärzliche Masse in die Flamme oder unmittelbar nach ihrer Entstehung in einen Strom von unverbranntem Leuchtgas oder in Aetherdampf hält. Unter hellem Erglühen werden alle Stellen nach und nach hellgrün und es zeigt dieses Chromoxyd sehr deutlich die bekannten katalytischen Eigenschaften.

17) Das *sogenannte chinesische Graspapier*, welches nach dem Anzünden fortglimmt und sich dabei in sehr schmale gekräuselte Streifen von durch Chromoxyd grün gefärbter Asche verwandelt, habe ich aus sehr gutem, ganz homogenen, weissen Schreibpapier hergestellt, und zwar durch Eintauchen in eine kalt gesättigte Lösung von saurem chromsauren Kali, der man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt hat.

18) Die *gewöhnliche Schiessbaumwolle* sowie das Schiesspapier werden *durch Tränken mit einer kaltgesättigten Lösung von saurem chromsauren Kali*, der man Ammoniak bis zur alkalischnn Reaction zugesetzt hat, im *hohen Masse explosiver*. Durch einen sehr gelinden Hammerschlag lässt sich so präparirtes Pyroxylin entzünden und ein aus der Wolle gedrehter langer Faden verbrennt mit rapider Schnelligkeit; schmale Streifen des so präparirten Papieres sind als sicher brennende Lunten sehr gut zu benutzen. Formt man aus einem 3 Cm. langen und $1\frac{1}{2}$ Cm. breiten Stückchen dieses Papieres einen spiraligen festgerollten Wickel, so zeigt derselbe beim Verbrennen auf dem Tisch oder in der Luft sehr heftige Reactionserscheinungen, ähnlich den Raketen, und hinterlässt eine sehr lockere grüne Asche.

19) *Das Uranglas* zeigt bekanntlich bei Kerzenlicht nicht seine *grüne Fluorescenz*, sondern erscheint einfach gelb; *das Licht* des *Magnesiumdrahtes* lässt die grüne Farbe in voller Schönheit hervortreten.

20) Eine *Lösung von eisensaurem Kali* wird für *Vorlesungs-*

zwecke einfach auf folgende Weise dargestellt. Man bereitet eine Lösung von 5 Theilen Aetzkali in 8 Theilen Wasser und setzt hierzu unter heftigem Umschütteln $^1/_5$ des Volumens derselben von einer etwa 16° Bé. zeigenden Lösung von Eisenchlorid. In dieses Gemisch von Wasser, Chlorkalium, Aetzkali und Eisenoxydhydrat wird ein rascher Strom von Chlor geleitet, indem man zeitweilig umrührt, und eine Erwärmung über 50° C. durch Abkühlung vermeidet. Die Lösung wird durch Asbest filtrirt und hält sich lange Zeit hindurch ziemlich unzersetzt.

21) Um in Vorlesungen, falls es an Manganoxyd fehlt, *schnell eine Manganoxydsalzlösung zu bereiten*, schüttelt man kurze Zeit eine concentrirte Lösung von saurem oxalsauren Kali mit feingeriebenem Braunstein, indem man zeitweilig der Kohlensäure einen Ausweg gestattet, und filtrirt, sobald die Lösung stark roth erscheint, durch ein Faltenfilter. Es bildet sich hierbei ein Doppelsalz von oxalsaurem Manganoxyd und oxalsaurem Kali.

22) Die *gelben Beschläge von Bleioxyd* und *Wismuthoxyd* lassen sich ohne Weiteres schwer oder gar nicht von einander oder nebeneinander unterscheiden. Verwandelt man aber die Oxyde in *Jodmetalle*, so zeigen sich auffällige Farbenverschiedenheiten: der *Beschlag von Jodblei ist brennend citrongelb* und *in den äusseren Partieen papageigrün* (aus analogem Grunde, aus dem dünne Schichten weisser Beschläge auf schwarzem Grunde blau erscheinen); der *Beschlag von Wismuthjodid erscheint hellorange mit mehr oder weniger grossen Stellen von feuriger scharlachrother bis carmoisinrother Farbe.* Diese Beschläge werden hervorgerufen, wenn man, nachdem die gewöhnlichen Oxydbeschläge schon gebildet sind, auf die kaltgewordene Probe (am besten eignen sich hierzu die freien Metalle) ein Stückchen Jod legt, und mit einer kleinen Flamme den Joddampf über den Beschlag hinwegbläst, bis die Probe und ihre unmittelbare Umgebung wieder glüht. Die so entstandenen Beschläge von Jodmetallen zeigen sich sehr flüchtig und besonders lässt sich der Jodbleibeschlag beliebig weit hinaustreiben; letzterer erscheint übrigens stets in grosser Vollkommenheit und gleichmässig ausgebildet, sowie von

grosser Intensität der Farbe, so dass diese Methode ein gutes Mittel bietet, um sehr kleine Mengen von Blei, die einen kaum bemerkbaren Oxydbeschlag liefern, noch mit grosser Sicherheit auf der Kohle nachzuweisen. Der Jodwismuthbeschlag zeigt seine rothe Farbe selten überall, sondern meist nur aussen in Form von Streifen. Von grosser Schönheit lässt sich dagegen der letztere erhalten, wenn man nach Bildung des Oxydbeschlages zunächst etwas Jodkaliumpulver auf die Probe legt und nun eine Oxydationsflamme darauf wirken lässt, bis die erhitzte Stelle glüht. Auch hierbei zeigt sich der Jodbleibeschlag schon in voller Schönheit, der Jodwismuthbeschlag wenigstens stellenweise in rothen Streifen, was vor einer Verwechselung mit dem Antimon sichert, insofern das letztere zwar mit freiem Jod auch einen rothen Beschlag liefert, der viel flüchtiger als der Jodwismuthbeschlag ist, welcher sich aber mit Jodkalium anstatt Jod auf die angegebene Weise gar nicht erzeugen lässt. Behandelt man nun nachträglich den Jodwismuthbeschlag noch mit Joddampf, so läuft er oft über und über brennend roth an.

Hat man Legirungen, welche Blei und Wismuth enthalten, so kann man durch auf einanderfolgende Behandlung mit Jodkalium und Jod sehr deutlich den gelben ins Grüne verlaufenden Bleibeschlag neben den scharfbegrenzten Streifen des Wismuthbeschlages erhalten.

23) *Stark erhitztes Kupferoxyd wird durch Weingeist sehr rasch zu metallischem Kupfer reducirt.* Diesen Versuch kann man sehr bequem mit einer Kupfermünze anstellen, nachdem dieselbe mittelst einer Bürste und Salmiakgeist völlig gereinigt worden ist. Man hält die Münze mittelst der Zange, unter öfterem Umwenden, über die Flamme, bis sie glüht und auf beiden Seiten eine schwarze Schicht von Kupferoxyd zeigt; wirft man sie nun sogleich, oder erst, wenn sie etwas abgekühlt ist, in ein Schälchen voll Weingeist, so wird sie sofort metallisch blank erscheinen, während Aldehyd etc. entweicht. So lange das Metall noch hinreichend heiss ist, zeigt es starken Glanz, weil der Weingeist sich im sphäroidalen Zustand befindet und auf der Metallfläche eine Dampfschicht bildet, durch welche die totale Lichtreflexion bewirkt wird.

Nach kurzer Zeit geht der sphäroidale Zustand unter Aufzischen des Weingeistes zu Ende und das Kupfer erscheint nun schön matt seidenglänzend. Wiederholt man den Versuch oft oder lässt man die Kupferoxydschicht sehr dick werden, so blättert später die blanke Kupferfläche ab. Wenn man solche blanke Kupfermünzen wieder vorsichtig über der Flamme erhitzt, indem man sie zeitweilig umdreht, so zeigen sie bunte Anlauffarben von Kupferoxydul in grosser Pracht; lässt man dann die Münzen zu rechter Zeit erkalten, so sind die Anlauffarben fixirt, und es können mehrere so präparirte Münzen durch Aufbewahrung zwischen zwei verkitteten Glasplatten für die Dauer zur Demonstration benutzt werden. Interessant ist der Versuch, wenn man ihn mit einer gut gereinigten Silbermünze (bis auf $^1/_6$ Thalerstück aufwärts) anstellt; auch diese wird, nachdem sie sich in der Flamme mit einer Schicht von Kupferoxyd bedeckt hat, im Weingeist sofort mit metallischblankem Kupfer überzogen. Bei stark weissgesottenen Münzen erscheinen hierbei oft einzelne Theile z. B. der Kranz oder das Wappen verkupfert, während der Fond noch silbern ist, offenbar deshalb, weil beim Prägen die tiefer gelegenen silberärmeren Schichten herausgequetscht worden sind.

24) Der nach Liebig's Methode dargestellte *Platinmohr* wird in einem Strome von mit Luft vermischtem *Leuchtgas schnell rothglühend,* aber noch nicht so heiss, um das Leuchtgas entzünden zu können. Hatte man ihn aber in *etwas Schiessbaumwolle eingewickelt,* so wird sich diese zunächst entzünden und die *Verbrennung auch auf das Leuchtgas übertragen.* Der Versuch lässt sich einfach so ausführen, dass man auf den Bunsen'schen Brenner ein Blättchen Schiesspapier mit einigen Körnchen Platinmohr legt. Im Moment der Gasausströmung findet auch die Entzündung statt. *Kleine Patronen zum Aufsetzen auf Fledermausbrenner,* um viele Gasflammen gleichzeitig anzuzünden, sobald der Haupthahn geöffnet wird, kann man auf folgende Weise anfertigen. Man stellt kurze Röhrchen aus mit chromsaurem Ammoniak-Kali getränktem Schiesspapier von der Weite des Brenners und ca. $1^1/_2$ Cm. Länge her. Dann giesst man auf einer Glastafel Collodium

aus und setzt alle Röhrchen hinein, so dass sie nach dem Trocknen auf einer Seite durch Collodiumhaut verschlossen und gegenseitig verbunden sind. Die letztere wird nun vom Glase abgezogen und um jedes Röhrchen herum kurz abgeschnitten. Der Zweck dieses Verschlusses, der sich wohl auch auf andere Weise bewirken lässt, ist, es sichtbar zu machen, ob die Röhrchen noch mit Platinmohr versehen sind. Man bringt nun in die kleine Kapsel einige Mgrm. Platinmohr und setzt einen Pfropf von mit chromsaurem Ammoniak-Kali getränkter Schiessbaumwolle auf, und zwar so, dass ein Durchfallen des Pulvers verhindert wird. Da nur ein mit Luft gemischter Leuchtgasstrom sich entzünden lässt, so muss man zunächst die Collodiumhaut an einer Stelle, wo kein Platinmohr liegt, durchstechen und an der offenen Seite der Kapsel an zwei gegenüberliegenden Stellen schmale ca. 1 Cm. lange Papierzwickel ausschneiden, so dass die entsprechenden Lappen parallel zur Richtung des Schlitzes stehen, damit mit dem Gase auch Luft durchströmen kann. *Leider verliert der Platinmohr an offener Luft bald seine katalytische Wirksamkeit.*

25) *Das durch Gold carmoisinroth gefärbte Glas* zeigt in den *directen auffallenden Sonnenstrahlen eine starke braune* fluorescenzähnliche *Trübung,* die man auch im zerstreuten Tageslicht, wenn auch viel schwächer, wieder erkennt. Ganz ähnlich erscheint eine Flüssigkeit, in welcher eine kleine Menge frisch gefällten Goldes suspendirt ist. Das durch *Kupferoxydul scharlachroth gefärbte* Glas zeigt diese *braune Trübung im auffallenden Lichte nicht.* Manches gelb gefärbte Glas (vielleicht durch Chlorsilber) zeigt in den auffallenden Sonnenstrahlen eine starke prächtig blaue Fluorescenz.

26) Das *sogenannte lebrige Goldglas* kann man behufs der Demonstration nachahmen durch Eintragen einer kleinen Menge von mit gebranntem Borax gemischten Goldchlorid in schmelzendes Boraxglas und rasches Entfernen der Flamme.

27) *Die verschiedenen Farben von Flüssigkeiten, in denen kleine Mengen frisch gefällten Goldes suspendirt sind,* lassen sich mit einer *sehr stark verdünnten* Lösung von saurem Goldchlorid *sicher* auf folgende Weise erhalten. Zu der kochenden Gold-

lösung setzt man einen Tropfen einer *sehr stark verdünnten* Lösung von schwefliger Säure in Wasser, bis die Flüssigkeit schön carmoisinroth im durchfallenden Lichte erscheint; bei weiterem tropfenweisen Zusatz des Reductionsmittels geht die Farbe in Violett und zuletzt in Blau über. In einer verdünnten kalten Lösung von Oxalsäure giebt ein Tropfen der sehr verdünnten Goldlösung eine bläulich-grüne Farbe; bei weiterem Zusatz von Goldlösung wird die Flüssigkeit blau.

Eine sehr verdünnte kalte Eisenvitriollösung wird beim Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Goldlösung grün.

XXXVII.

Ueber einige Verbindungen des Silicium und über die Analogien dieses Elements mit dem Kohlenstoff.

Von

C. Friedel und **A. Ladenburg.**

(Compt. rend. t. **64**, p. 359.)

Wöhler und Buff haben mehrere neue Verbindungen des Silicium kennen gelehrt, die durch ihre Eigenschaften bemerkenswerth sind und eine neue Klasse unter den Verbindungen dieses Elementes bilden *). Diese Körper entstehen unter verschiedenen Umständen. Eine der interessantesten Bildungen ist die bei der Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf krystallisirtes Silicium, bei einer Temperatur unter der Dunkelrothglühhitze. Das Product dieser Einwirkung ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Dampf sich an der Luft in Berührung mit einem glühenden Körper entzündet, und die durch Wasser zersetzt wird, unter Bildung einer weissen Substanz, welche sich durch ihr Ansehen von der Kieselerde unterscheidet und die weniger Sauerstoff als diese enthält.

Wöhler hat ihr die Formel $Si_2Cl_3 + 2HCl (Si = 21)$ oder $Si_6Cl_{10}H_4 (Si = 14)$ gegeben, bemerkt aber dabei, dass der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **103**, 318; **104**, 94; **107**, 112; **127**, 257.

analysirte Körper wahrscheinlich nicht ganz rein, und noch mit einer gewissen Menge von Siliciumchlorür, einem Körper, der sich stets gleichzeitig mit dem brennbaren Chlorür bildet, gemengt war. Diese Ungewissheit herrscht nicht allein bei dieser Verbindung, sondern auch bei allen Körpern, die sich ihr anreihen.

Wir begannen die Untersuchung dieser Körper mit dem brennbaren Chlorür, dessen Flüchtigkeit uns auf eine minder grosse Complication der Zusammensetzung hinzudeuten schien.

Wir glaubten seiner Bildungsweise nach, dass es ein Derivat des Siliciumchlorürs sein könnte, das durch Substitution eines Atom Wasserstoff für ein Atom Chlor entstanden wäre.

Da es sehr schwer ist, diesen Körper von dem Siliciumchlorür zu trennen, versuchten wir sein Aetherderivat darzustellen und durch dieses Aufschluss über die Verbindung zu erhalten.

Chlorür. — Es ist uns gelungen, das brennbare Chlorür im Zustande der Reinheit aus rohem Chlorür darzustellen. Durch eine Reihe von wiederholten fractionirten Destillationen, die den Siedepunkt auf 34° anstatt 42°, wie ihn Wöhler und Buff angegeben haben, erniedrigten, sind wir zu dem reinen Product gekommen. Das so gereinigte und zwischen 34° und 37,5° gesammelte Product zeigte alle Eigenschaften, die von Wöhler und Buff angegeben. Der mit Luft gemischte Dampf verpufft bei der Berührung mit einem glühenden Körper, und giebt einen weissen Rauch von Kieselsäure. Wasser zersetzt die Flüssigkeit augenblicklich und liefert ein weisses Product, das sich in Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kieselsäure langsam zersetzt.

Die Analyse hat uns für Chlor und Silicium Zahlen gegeben, die mit der Formel $SiCl_3H (Si = 28)$ übereinstimmen. Diese Formel ist durch die Dampfdichte, die wir zu 4,64 bestimmten, während die Theorie 4,69 fordert, bestätigt worden Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das brennbare Chlorür ein und macht es zu Siliciumchlorür. Wir haben auch das Umgekehrte nachgewiesen, dass nämlich der Wasser-

stoff in der Rothglühhitze auf Siliciumchlorür einwirkt und eine kleine Menge brennbares Chlorür giebt.

Brom wirkt nicht auf letzteres bei gewöhnlicher Temperatur, aber die Mischung entfärbt sich, wenn man sie im geschlossenen Raume auf 100° erhitzt; es bildet sich ohne Zweifel ein Bromchlorür des Silicium $SiCl_3Br$.

Aetherverbindung. — Wenn man das Chlorür $SiCl_3H$ auf vollkommen absoluten Alkohol einwirken lässt, so bemerkt man alle die Erscheinungen wie bei der Darstellung der Kieseläther. Der absolute Alkohol wurde mit Hülfe eines Hahntrichters langsam in das Chlorür eingegossen, wobei sich viel Salzsäure entwickelte. Bei der Destillation erhält man vor 40° nur etwas überschüssigen Alkohol. Von da an wurden die Producte fractionirt, weil das angewandte Chlorür nicht frei von Siliciumchlorür ist. Ueber 170° bleibt in der Retorte nur ein sehr unwesentlicher Theil des Productes zurück. Nachdem man vier oder fünf mal fractionirt hat, bekömmt man eine Flüssigkeit, die zwischen 134° und 137° siedet, und eine andere, deren Siedepunkt bei 165° liegt. Letztere war kieselsaures Aethyloxyd, die andere der gewünschte Aether. Er gab bei der Analyse für Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen, die der Formel $SiC_6H_{16}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}(\overset{\prime\prime\prime}{Si}H)\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ entsprechen.

Dieser Körper verhält sich zum brennbaren Chlorür wie das kieselsaure Aethyloxyd zum Siliciumchlorür.

Er ist eine klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, der an den des Kieseläthers erinnert, ist in Wasser unlöslich, wird aber von Feuchtigkeit durch die Länge der Zeit zersetzt. Er unterscheidet sich vom Kieseläther nur durch eine viel leichtere Brennbarkeit seines Dampfes und durch die Eigenschaft Wasserstoff zu entwickeln, wenn man ihn mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak mischt.

Er zeigt ausserdem noch eine sehr merkwürdige Reaction. Wirft man ein Stück Natrium auf ihn, so bemerkt man zuerst eine schwache Gasentwicklung, die wahrscheinlich von der Einwirkung des Natrium auf ein wenig Alkohol, der bei der Zersetzung des Aethers durch Feuchtigkeit entstanden

ist, herrührt. Erwärmt man, wenn diese Einwirkung vorüber ist, ganz schwach, so entwickelt sich ein regelmässiger Strom von Siliciumwasserstoffgas.

Siliciumwasserstoff. — Wenn man die ersten Portionen nicht mit auffängt, so bekommt man reines Siliciumwasserstoffgas, wie man es nach keiner der alten Darstellungsweisen erhält, die es immer mit Wasserstoff gemengt liefern. Wir maassen einige Kubikcentimeter in einer Glocke über Quecksilber ab und fügten dann eine kleine Menge Kalilösung hinzu. Es zeigte sich unmittelbar ein Freiwerden von Wasserstoff; nach einiger Zeit betrug das Gas das Vierfache des ursprünglichen Volumens und brannte mit blasser Flamme. Indem das Kali das Silicium durch Abtreten von O_2 zu SiO_2 oxydirt, lässt es $4H = 4$ Volumen zurück. Damit die 2 Volumen angewendetes Gas sich auf 8 Volumen vermehren, müssen die 2 Volumen 4 Volumen Wasserstoff enthalten haben. Daraus folgt, dass der Kieselwasserstoff die Formel $SiH_4 =$ 2 Volumen hat. Wenn die Formel SiH_2 wäre, müsste das Gasvolumen nur verdreifacht werden.

Gleichzeitig mit dem Kieselwasserstoff bildet sich kieselsaures Aethyloxyd; diess ist das einzige Product, welches wir nach der Reaction in der Röhre haben nachweisen können. Das Natrium bleibt blank und metallisch, obgleich manchmal mit Flecken eines leichten schwarzen Absatzes bedeckt.

Die Reaction scheint sich durch die Gleichung



$$4SiH(C_2H_5O)_3 = SiH_4 + 3Si(C_2H_5O)_4$$

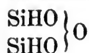
ausdrücken zu lassen.

Das Siliciumwasserstoffgas, das wir erhalten haben, entzündet sich nicht freiwillig an der Luft, wenigstens bei der Temperatur und dem Drucke unter dem wir gearbeitet. Wenn man es dagegen in einer Röhre sammelt, in der eine Säule Quecksilber sich befindet, die hoch genug ist, um das Gas merklich zu verdünnen, so entzündet es sich, wenn man eine Luftblase zutreten lässt, und giebt braunes amorphes Silicium mit Kieselsäure gemengt. Das Siliciumwasserstoffgas scheint sich hiernach dem Phosphorwasserstoffgas ähnlich zu verhalten. Diess erklärt, warum das Siliciumwasserstoffgas sich bald freiwillig entzündet, bald nicht, und warum das unreine

und mit Wasserstoffgas gemengte Gas leichter entzündbar ist, als das reine Gas.

Wenn man den Gasblasen, die sich auf der Oberfläche des Quecksilbers zeigen, eine heisse Messerklinge nähert, so verpufft das Gemenge von Luft und Siliciumwasserstoff heftig und liefert einen Absatz von Kieselsäure mit Silicium gemengt.

Oxydirter Körper. — Wir haben noch einen Körper zu erwähnen, der sich bei der Einwirkung des Chlorürs $SiCl_3H$ auf Wasser von 0^0 bildet. Wir stellten uns davon eine gewisse Menge aus reinem Chlorür dar, und glauben, dass sich die Formel nach den Analysen, die wir und nach zwei Analysen, die Wöhler angestellt hat, zu $Si_2H_2O_3$ bestimmt. Wenn man diese Formel annimmt, so lässt sich die Entstehung des fraglichen Körpers leicht begreifen. Es zersetzt nämlich $SiCl_4$ Wasser, indem es 4Cl gegen O_2 austauscht. $SiCl_3H$ würde Cl_3 gegen $^3/_2$ O austauschen, um die Verbindung



$$\left.\begin{matrix} SiHO \\ SiHO \end{matrix}\right\} O$$

zu bilden.

Schlüsse. — *Schon* Wöhler hat die Idee aufgestellt, dass man die Reihe der Körper, mit denen er uns bekannt gemacht hat, nach Art der organischen Körper constituirt betrachten kann, in denen das Silicium die Rolle von Kohlenstoff spielt. Diese Anschauungsweise wird unterstützt durch unsere Arbeit. Die Formeln, zu denen wir gelangt sind, führen uns natürlich dahin, die folgenden Körper zusammen zu stellen und zu vergleichen: das Chlorür $SiCl_3H$ mit dem Chloroform CCl_3H; den Aether $SiH(C_2H_5O)_3$ mit dem dreibasisch ameisensauren Aethyloxyd von Williamson und Kay $CH(C_2H_5O)_3$; das Siliciumwasserstoffgas SiH_4 mit dem Methylhydrür CH_4; den Körper $Si_2H_2O_3$ mit dem Ameisensäureanhydrid $C_2H_2O_3$, wenn dieser Körper existirte.

Diese Vergleichungen können für die in Rede stehenden Körper eine bequeme Nomenclatur liefern. Es würde genügen, wenn man vor den Namen ihres Analogon aus der Reihe des Kohlenstoff das Wort Silici setzte. Man hätte dann Silicichloroform, dreibasisch siliciameisensaures Aethyloxyd, Siliciameisensäureanhydrid u. s. w.

Alle die vorhergehenden Thatsachen zeigen die überraschende Analogie, die zwischen dem Silicium und Kohlenstoff existirt und liefern neue Belege zu Gunsten der Vieratomigkeit des Silicium.

XXXVIII.

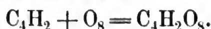
Ueber eine neue Methode der Synthese der Oxalsäure und ihrer Homologen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. **64**, p. 35.)

1) Die Formel der Oxalsäure, $C_4H_2O_8$, unterscheidet sich von der des Acetylen, C_4H_2, durch 8 Aeq. Sauerssoff. Mir ist es gelungen, die directe Verbindung dieses Sauerstoffs mit dem freien Acetylen zu bewirken



$$C_4H_2 + O_8 = C_4H_2O_8.$$

Die Synthese der Oxalsäure kann demnach durch allmähliche Einführung der drei Elemente, aus denen sie besteht, ausgeführt werden:

Kohlenstoff + Wasserstoff = Acetylen,

Acetylen + Sauerstoff = Oxalsäure.

Man braucht nur auf Acetylengas eine wässrige Lösung von reinem übermangansauren Kali bei gewöhnlicher Temperatur wirken zu lassen. Man giesst die Lösung nach und nach unter Umschütteln zu, so lange, als sich die Flüssigkeit entfärbt. Ist man nahe an diesem Punkte angekommen, so filtrirt man das ausgeschiedene Manganoxyd ab. Die Flüssigkeit enthält jetzt eine grosse Quantität von Oxalsäure an Kali gebunden, die sich nach dem gewöhnlichen Verfahren leicht nachweisen und darstellen lässt.

Gleichzeitig bilden sich Ameisensäure und Kohlensäure, die als Umsetzungsproducte eines Theils der nascirenden Oxalsäure betrachtet werden können



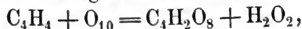
$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4.$$

Auf diese Weise nimmt ein Volumen Acetylen 8 Aeq.

oder 2 Volumina Sauerstoff bei der Bildung der Oxalsäure auf. Es ist diess ein neues Beispiel davon, dass ein Kohlenwasserstoff sich, wie ich schon anderwärts gezeigt habe, mit 1 und 2 Volumen Wasserstoff oder Wasserstoffsäure verbindet. Das Volumen des Sauerstoffs und das grösste Volumen von Wasserstoff, die vom Acetylen gebunden werden können, sind genau gleich. Es ist diess, glaube ich, das erste Beispiel von einem Kohlenwasserstoff, der sich direct und ohne Elimination eines Elementes mit Sauerstoff zu einer Säure verbindet.

2) Es schien von Interesse unter denselben Umständen, das Acetylen mit dem Aethylen zu vergleichen, welches man durch Verbindung gleicher Volumina Wasserstoff mit Acetylen erhält. Die Oxydation des Aethylen durch übermangansaures Kali erfolgt fast so leicht als die des Acetylen, obgleich etwas langsamer. Es bilden sich nicht nur hierbei Ameisensäure und Kohlensäure, wie Truchot gefunden hat, sondern auch eine beträchtlichere Menge von Oxalsäure.

Die Oxalsäure entsteht hier durch den Austritt von Wasserstoff und Bindung von Sauerstoff

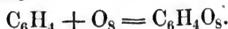


$$C_4H_4 + O_{10} = C_4H_2O_8 + H_2O_2,$$

d. h., wenn der Wasserstoff den das Acetylen aufgenommen hat, um Aethylen zu bilden, weggenommen wird, so ist das Endproduct der Oxydation beider Kohlenwasserstoffe dasselbe.

3) Diese Reactionen lassen sich nicht allein für das Acetylen und Aethylen, sondern auch für eine Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe anwenden.

So bildet z. B. das dem Acetylen homologe Allylen C_6H_4 unter dem Einfluss von übermangansaurem Kali in der Kälte durch einfache Aufnahme von Sauerstoff eine entsprechende Säure, die Malonsäure



$$C_6H_4 + O_8 = C_6H_4O_8.$$

Gleichzeitig bilden sich bei derselben Oxydation Essigsäure und Kohlensäure, die Zersetzungsproducte der Malonsäure:

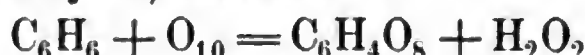


$$C_6H_4O_8 = C_4H_4O_4 + C_2O_4.$$

Es sind jedoch die Reactionen des Allylen weniger scharf als die der Oxalsäure mit dem Acetylen, der bei weitem grösste Theil des Allylen erfährt eine weitergehende Zersetzung,

durch die einestheils Oxalsäure, die niedere Homologe der Malonsäure, und andererseits Ameisensäure, die niedere Homologe der Essigsäure, entsteht.

4) Propylen, C_6H_6, liefert ebenso, aber in grösserer Menge wie das Allylen, Malonsäure



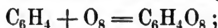
$$C_6H_6 + O_{10} = C_6H_4O_8 + H_2O_2$$

und repräsentirt die normale Reaction; überdiess bilden sich dabei durch secundäre Wirkungen Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Die Oxalsäure und Malonsäure, die man aus dem Allylen und Propylen erhält, kann man folgendermassen isoliren:

Nachdem man das übermangansaure Kali hat einwirken lassen, filtrirt man; es filtrirt eine farblose Flüssigkeit. Hierauf setzt man eine Lösung von essigsaurem Kalk (frei von schwefelsaurem Kalk und von Chlorcalcium) zu, welche die Kohlensäure und Oxalsäure als Kalksalze abscheidet, und aus denen man beide Säuren nach bekanntem Verfahren isoliren kann; zu der Flüssigkeit, welche die Malonsäure enthält, setzt man eine kleine Menge Essigsäure und essigsaures Bleioxyd, wodurch die Malonsäure als Bleisalz (das etwas Kalk zurückhält) ausgefällt wird. Wird dieses Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, dann im Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, so krystallisirt die Malonsäure aus diesem.

5) In allen diesen Reactionen bilden sich zweibasische Säuren, die den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen entsprechen, und diese Thatsache scheint die Erklärung zu der gleichzeitigen Bildung der Säurereihen $C_{2n}H_{2n}O_4$ und $C_{2n}H_{2n-2}O_8$, die bei so vielen Oxydationen beobachtet worden ist, zu geben. So liefert z. B. das Allylen einestheils die flüchtigen Säuren der ersten Reihe: Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und Ameisensäure, $C_2H_2O_4$, und andererseits die nicht flüchtigen Säuren der zweiten Reihe: Malonsäure, $C_6H_4O_8$, und Oxalsäure, $C_4H_2O_8$. Unter diesen Säuren wird eine einzige, die Malonsäure, durch die normale Reaction gebildet



$$C_6H_4 + O_8 = C_6H_4O_8\,;$$

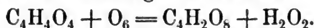
aber die anderen entstehen daraus regelmässig. Die Zersetzung der entstehenden Säure erklärt die Bildung von Essigsäure



$$C_6H_4O_8 = C_4H_4O_4 + C_2O_4,$$

und es erhellt hieraus, warum diese erste Fettsäure zu einer niederen Reihe gehört, als der Kohlenwasserstoff, der sie bildet.

Die Oxydation der nascirenden Essigsäure (einmal gebildete Essigsäure wird durch übermangansaures Kali nicht verändert) erklärt die Bildung von Oxalsäure



$$C_4H_4O_4 + O_6 = C_4H_2O_8 + H_2O_2.$$

Die Zersetzung der Oxalsäure erklärt die Bildung von Ameisensäure



$$C_4H_2O_8 = C_2H_2O_4 + C_2O_4.$$

6) Wenn Amylen, $C_{10}H_{10}$, durch übermangansaures Kali oxydirt wird, so liefert es ausser den flüchtigen Säuren, die Reihe der nicht flüchtigen von der Oxalsäure an. Letztere wird mit essigsaurem Kalk ausgefällt und die anderen als Bleisalze abgeschieden. Ihre Existenz habe ich nachgewiesen, aber aus Mangel an Material konnte ich die einzelnen nicht charakterisiren. Wahrscheinlich besteht das Gemenge aus Pyroweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, als Normalproduct; aus Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$, und Malonsäure als secundäre Producte.

7) Styrolen, $C_{16}H_8$, bildet bei Oxydation durch übermangansaures Kali, Benzoësäure und Kohlensäure



$$C_{16}H_8 + C_{10} = C_{14}H_6O_4 + C_2O_4 + H_2O_2.$$

Es ist diess dieselbe Reaction, nach der Aethylen Ameisensäure bildet; aber es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, auf diesem Wege die der Oxalsäure entsprechende Phtalsäure $C_{16}H_6O_8$, darzustellen.

8) Terpentinöl wird ebenfalls durch übermangansaures Kali in der Kälte angegriffen, aber die Reaction ist verwickelter. Neben einer harzartigen Säure, die sich in kaltem und noch besser in heissem Wasser löst, und die durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird u. s. w., entsteht ein neutraler flüchtiger Körper von vollkommenem Camphergeruche.

XXXIX.

Ueber die Verbindungen des Ceten mit Brom und Chlor und deren Derivate.

Von

J. Chydenius.

(Compt. rend. t. **64**, p. 180.)

Das Ceten zu folgenden Versuchen wurde nach der Methode von Dumas und Peligot, durch Destillation von Cetylalkohol (Aethal) mit wasserfreier Phosphorsäure, dargestellt.

Es verbindet sich sehr leicht mit Brom und die Einwirkung geschieht sehr heftig. Die beste Methode, die Verbindung darzustellen, besteht darin, dass man zu dem mit Wasser in einer Flasche befindlichen Ceten unter Umschütteln tropfenweise Brom zufliessen lässt.

Das Bromceten, $\text{C}_{16}H_{32}Br_2$, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser, und die weder in der Luft, noch im luftleeren Raume, ohne Zersetzung destillirt werden kann. Behandelt man es mit einer alkoholischen Kalilösung, so zersetzt es sich unter Bildung von Bromkalium und Monobromceten, $\text{C}_{16}H_{31}Br$, eine gelbe Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist. Die Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Broms, die 23,45 p.C. ergab, gefunden, die Formel $\text{C}_{16}H_{31}Br$ fordert 23,10 p.C. Brom.

Das Ceten verbindet sich auch direct mit dem Chlor, aber man erhält schwer reine Verbindungen.

Leitet man einen Chlorstrom durch Ceten, der auf Wasser schwimmt, so erhält man endlich einen halbflüssigen Körper, der schwerer als Wasser ist und 51,15 p.C. Chlor enthält. Diese Zahl giebt zwischen 6 bis 7 Atome Chlor für ein Molekül Ceten.

Wenn man Monobromceten mit Natriumäthyl oder Kalkhydrat behandelt, so erhält man einen neuen Kohlenwasserstoff und gleichzeitig Alkohol oder Wasser. Der Körper, den man so erhält, ist noch etwas bromhaltig und muss mit Natrium destillirt werden.

Der neue Kohlenwasserstoff, den ich *Cetylen* genannt habe, ist $C_{16}H_{30}$, wie die folgende Analyse ergab:

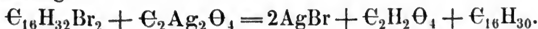
	Ber.	Gef.
C	86,28	86,49
H	13,85	13,51
	100,13	100,00

Das Cetylen, welches das höchste bis jetzt bekannte Glied der homologen Reihe des Acetylen bildet, ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die wenig schwerer als Wasser ist, und die sich ohne Zersetzung destilliren lässt. Sie siedet zwischen 280—285°. Durch eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether wird sie fest; wird aber schon bei —25° wieder flüssig. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Wenn man zu einem Molekül Cetylen 2 Atome Brom fügt, so vereinigen sich die beiden Körper direct und bilden eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und die von einer alkoholischen Kalilösung leicht angegriffen wird. Mischt man beide Flüssigkeiten und lässt die Mischung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich an den Gefässwänden Krystalle von Bromkalium ab. Erwärmt man die alkoholische Lösung, so geht die Reaction heftiger vor sich und man kann dann eine bromirte Flüssigkeit trennen, die von ausgeschiedenem Kohlenstoff immer schwarz gefärbt ist. Versucht man das Brom daraus auszuscheiden, so erhält man einen farblosen Kohlenwasserstoff, wovon der grösste Theil bei 275° siedet und der, wie die Analyse zeigte, Ceten war. Demnach zersetzt sich ein Theil des Cetylen, indem es Wasserstoff abgiebt und bildet wieder Ceten.

Ich habe noch einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob man nicht ein Glykol das Ceten als Radical enthält, darstellen könne.

Erwärmt man eine ätherische Lösung von Bromceten mit oxalsaurem Silberoxyd in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, so erhält man Oxalsäure und Cetylen nach folgender Gleichung



$$C_{16}H_{32}Br_2 + C_2Ag_2\Theta_4 = 2AgBr + C_2H_2\Theta_4 + C_{16}H_{30}.$$

Wird Bromceten mit essigsaurem Silberoxyd und krystallisirter Essigsäure auf eine Temperatur von 130—140° er-

hitzt, so erhält man, nachdem man das Bromsilber und die freie Essigsäure abgeschieden hat, eine halbflüssige Masse, die sich nicht destilliren lässt und die wahrscheinlich das gewünschte essigsaure Glykol enthält. Mit festem Kali erhitzt, giebt sie Wasserstoff und löst man dann in Wasser und behandelt mit Schwefelsäure, so erkennt man die unteren Glieder aus der Fettsäurereihe durch den Geruch.

XL.

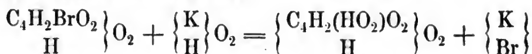
Ueber einige neue Derivate der Fettsäuren.

Von

H. Gal.

(Compt. rend. t. **63**, p. 1086.)

Die Glykolsäure entsteht bei der Einwirkung von Kali auf Monobromessigsäure. Die Bildung lässt sich durch folgende Formel verdeutlichen



$$\left.\begin{matrix} C_4H_2BrO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_2(HO_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left\{\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Man sieht daraus, dass man die Glykolsäure als einen Körper ansehen kann, der sich aus der Essigsäure durch Substitution der Gruppe HO_2 für ein Aequivalent Wasser bildet. Demnach liess sich hoffen, dass man bei Anwendung gewisser Kalisalze statt des Kalis complicirtere Säuren erhalten würde, die sich von der Glykolsäure nur dadurch unterschieden, dass 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, Methyl u. s. w. oder durch 1 Aeq. Acetyl, Butyryl, ersetzt sein würde.

So erhielt ich die Aether einiger neuen Säuren. Monoacetylglykoläther (Ether glycolique monoacétylé.) Diese Verbindung erhält man, wenn man in geschlossenen Röhren eine alkoholische Lösung von monobromessigsaurem Aethyloxyd mit essigsaurem Kali auf 100° erwärmt. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung vollendet. Nimmt man dann den Inhalt der Röhren mit Wasser auf, so scheidet sich eine Flüssigkeit von nahe 1 sp. Gew. ab. Diese Substanz mit destillirtem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, siedet bei 180°.

Die Analyse giebt ihr die Formel

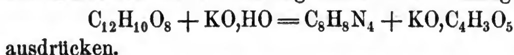


$$C_{12}H_{10}O_8.$$

Die Verbindung ist also mit dem bernsteinsauren Aethyloxyd isomer, aber ihre Eigenschaften sind sehr abweichend von diesem.

Wird der Körper unter Druck mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, so erhält man ein Gemenge von essigsaurem und glykolsaurem Kali. Wenn man den neuen Aether über Stücken von kaustischem Kali destillirt, so geht in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die bei 75° siedet, während in der Retorte ein krystallinischer Körper zurückbleibt. Die Krystalle sind in Wasser sehr löslich und liefern mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in Wasser von 100° löst und beim Erkalten kleine perlmutterglänzende Flitter liefert. Diess Silbersalz enthielt 59,5 p.C. Silber; das glykolsaure Silberoxyd fordert 59,3 p.C. Silber.

Die überdestillirte Flüssigkeit bestand aus essigsaurem Aethyloxyd. Hiernach kann man die Reaction von kaustischem Kali auf die Verbindung durch die Gleichung:



$$C_{12}H_{10}O_8 + KO,HO = C_8H_8N_4 + KO,C_4H_3O_5$$

ausdrücken.

Der Körper verhält sich demnach bei der Behandlung mit Kali nicht so, wie die gewöhnlichen Aether, welche ein einziges Salz und Alkohol liefern, sondern er zerlegt sich in ein Salz und einen einfacheren Aether oder in zwei Salze und Alkohol.

Um die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf den neuen Körper zu untersuchen, sättigte ich einige Grammen desselben mit Bromwasserstoffsäure und erwärmte diese Lösung auf 100°. Nach mehrmaliger Behandlung dieser Art destillirte ich das Product der Einwirkung im Wasserbade und erhielt in der Vorlage eine Flüssigkeit, die schwerer als Wasser war, von süsslichem Geruch und bei 40° siedend. Es war diess Bromäthyl. Der Rückstand dieser Destillation war ein zäher Körper, und um mich zu überzeugen, ob er eine einzige Säure oder ein Gemenge von zwei Säuren war, behandelte ich ihn mit Alkohol, wobei sich essigsaures und monobromessigsaures Aethyloxyd bildeten. Die in der Retorte zurückgebliebene

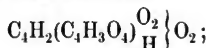
Substanz war also ein Gemenge von Essigsäure und Monobromessigsäure.

Die Gleichung, welche die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Verbindung $C_{12}H_{10}O_8$ ausdrückt, ist demnach folgende



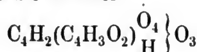
$$C_{12}H_{10}O_8 + 2HBr = C_4H_5Br + C_4H_3BrO_4 + C_4H_4O_4.$$

Nach den verschiedenen Reactionen, die ich aufgeführt habe, kann diese neue Verbindung betrachtet werden, entweder als ein essigsaures Aethyloxyd, in welchem ein Molekül Wasserstoff durch die Gruppe $C_4H_3O_4$ ersetzt wird: seine Formel könnte man dann schreiben



$$\left.\begin{matrix} C_4H_2(C_4H_3O_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2;$$

oder als ein glykolsaures Aethyloxyd, in welchem 1 Aeq. Acetyl die Stelle eines Aequivalentes Wasserstoff vertritt. In diesem Falle müsste die Formel



$$\left.\begin{matrix} C_4H_2(C_4H_3O_2)O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_3$$

geschrieben werden.

Einwirkung des buttersauren Kalis auf monobromessigsaures Aethyloxyd.

Diese beiden Körper liefern unter denselben Verhältnissen wie essigsaures Kali und monobromessigsaures Aethyloxyd zusammengebracht, eine in Wasser unlösliche Substanz, von nahe der Dichtigkeit des Wassers, deren Siedepunkt zwischen 205 und 207° liegt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel



$$C_{16}H_{14}O_8$$

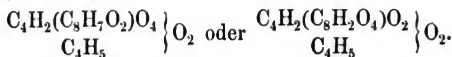
angegeben.

Diese Substanz lieferte über Stücken von feuchtem Kali abdestillirt buttersaures Aethyloxyd und glykolsaures Kali. Folgende Formel lässt die Zersetzung vollständig überblicken:



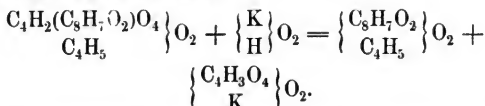
$$C_{16}H_{14}O_8 + KO,HO = C_4H_3O_5,KO + C_8H_7O,C_4H_5O.$$

Die Zusammensetzung dieses neuen Körpers kann nur durch eine von den beiden folgenden Formeln dargestellt werden:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_2(C_8H_7O_2)O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_2(C_8H_2O_4)O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Die erste erklärt besser die Veränderung, welche der Körper durch Kali erleidet:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_2(C_8H_7O_2)O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_4 \\ K \end{matrix}\right\} O_2.$$

Die Verbindung kann also als monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Ether butyllactique monobutyrilé) angesehen werden.

Monobutyrylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Ether butyllactique monobutyrilé). Diesen Körper erhält man durch Wechselzersetzung des buttersauren Kalis und des monobrombuttersauren Aethyloxyds. Er siedet bei 215⁰ und wird durch Kali in buttersaures Aethyloxyd und butylmilchsaures Alkali zerlegt.

Monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Ether butyllactique monoacetylé). Diese Verbindung ist mit dem monobutyrylglykolsaurem Aethyloxyd isomer. Sie siedet bei 198⁰. Mit Kali behandelt, liefert sie essigsaures Aethyloxyd und butylmilchsaures Kali.

Das Verfahren, dessen ich mich zur Darstellung dieser Verbindungen bediente, ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, und die Substanzen, die man auf diese Weise erhalten kann, sind sehr zahlreich.

Durch Einwirkung von Salzen auf die Bi- und Tribromäther wird man demnach mehr oder weniger complicirte Substanzen erhalten, in denen zwei oder drei Moleküle Wasserstoff durch dieselbe Zahl von Aequivalenten oxydirter Radicale ersetzt werden.

XLI.

Mittheilungen

von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus d. Jahresbericht d. physikal. Vereins in Frankfurt a/M.)

1) Essigsaures Natron, das geeignetste Salz zur Erzeugung grosser Wärme beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung.

Wie bekannt, giebt es eine ziemliche Anzahl von Salzen, welche in sogenannter übersättigter Lösung in geschlossenen, gegen den Zutritt der Luft und vor Erschütterung geschützten Gefässen längere Zeit aufbewahrt werden können, ohne zu krystallisiren, die aber, sobald man plötzlich die atmosphärische Luft zu ihren Lösungen treten lässt, oder indem man ein kleines festes Krystallfragment in ihre Solution fallen lässt, auf der Stelle krystallisiren, so zwar, dass die Bildung der Krystalle, meist an der Oberfläche der Lösung beginnend, schnell durch die gesammte Masse hindurch fortschreitet und endlich der ganze Inhalt des Aufbewahrungsgefässes zu einem einzigen grossen Krystall-Conglomerate wird, eine Erscheinung, die bekanntlich leicht mit solchen Salzen hervorgebracht werden kann, welche sich durch einen grossen Gehalt an Krystallwasser auszeichnen. Das bekannteste unter diesen Salzen, welches lange Zeit hindurch auch fast allein als dasjenige functionirte, welchem diese Eigenschaft besonders beigemessen wurde, war das sogenannte Glaubersalz (das schwefelsaure Natron), indess habe ich schon vor Jahren nachgewiesen, dass dasselbe in der Eigenschaft, beim Krystallisiren aus einer übersättigten Lösung grosse Wärme zu entwickeln, vom *unterschwefligsauren Natron* bedeutend übertroffen werde *). Während nämlich eine übersättigte Glaubersalzlösung beim Krystallisiren das Quecksilber des in die krystallisirende Masse eingetauchten Thermometers um 15° C. zum Steigen bringt, sieht man bei gleicher Behandlung letzteren Salzes die Temperatur nicht selten sich bis auf 20° C. erhöhen.

---

*) Man vergleiche meine „*Beiträge zur Physik und Chemie.*“ 3. Heft. S. 79.

Neuerdings hat Jeannel in gleicher Weise des krystallisirten *essigsauren Natrons* Erwähnung gethan. In der That lässt dieses Salz beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung, meinen Beobachtungen zufolge, eine meist *doppelt so grosse Menge* Wärme in Freiheit treten, als unter gleichen Umständen das unterschwefligsaure Natron. Nicht selten beobachtete ich dabei eine Temperaturzunahme *von* 40° *C*. Das Merkwürdigste dieses Salzes ist unstreitig *sein unbegrenzt langes Flüssigbleiben* in übersättigter Lösung. Ich besitze eine Anzahl kleine (ca. 6 Unzen Wasser fassender) bis auf $^3/_4$ mit einer übersättigten Lösung von essigsaurem Natron gefüllter, mit einem Baumwollbäuschchen locker verschlossener Kochkölbchen, die so während eines halben Jahres im Laboratorium (bei einer wechselnden Temperatur von + 8 bis 20° C.) aufbewahrt wurden, und deren Inhalt selbst bei mässigem Schütteln nicht zum Krystallisiren zu bringen war, ja selbst bei vorsichtiger Entfernung des Baumwollbäuschchens, keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, aber augenblicklich zu einer festen Krystallmasse erstarrte, sobald das kleinste Fragment irgend eines *festen* Körpers hineingeworfen wurde. Durch Hinzufügung von *Flüssigkeiten*, z. B. einiger Tropfen von Alkohol, Aether, Schwefelwasserstoff, Quecksilber, habe ich dagegen ebenso wenig eine Krystallisation der übersättigten Salzlösung einleiten können, wie durch eine inmitten der Salzsolution eingeleitete *Gasentwickelung*. Verschliesst man nämlich ein solches Glaskölbchen, statt mit Baumwolle, mit einem gewöhnlichen Korkpfropf, durch welchen man zwei Platindrähte in passender Entfernung von einander geführt, die bis in die Salzsolution hinabreichen, und verbindet diese Drähte dann mit den Elektroden einer kleinen aus ca. drei Elementen bestehenden Volta'schen Batterie, so sieht man, ungeachtet an den in der Salzsolution eingetauchten Platindrähten unausgesetzt Glasbläschen emporsteigen, doch (wenigstens nach 5 Minuten andauerndem Geschlossensein der Kette) niemals eine Krystallisation der Flüssigkeit eintreten.

Zum Gelingen dieser Versuche ist nothwendig, dass das 6 Aeq. Krystallwasser enthaltende essigsaure Natron rein sei, dass es nicht im verwitterten Zustande angewandt und dass

die atmosphärische Luft durch längeres Kochen der Salzsolution aus dieser gänzlich ausgetrieben wurde. Zu dem Ende bringt man das Salz in eine Porzellanschale, benetzt es mit *einigen Tropfen* destillirten Wassers, erhitzt die Schale über einem einfachen Bunsen'schen Gasbrenner, bis das Salz in seinem Krystallwasser gänzlich zerflossen, füllt dann ein zuvor etwas erwärmtes gewöhnliches Kochfläschchen bis $^3/_4$ damit an, erhitzt hierauf die Salzsolution im Kochfläschchen über der directen Flamme einige Minuten lang bis zum *heftigsten Sieden* und verschliesst endlich das Kölbchen recht behende (d. h. noch während des Ausströmens der Wasserdämpfe aus seinem Innern) mit einem Baumwollbäuschchen.

2) Ueber ein neues, ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien und alkalische Erden.

An Reagentien auf Alkalien und alkalische Erden haben wir bekanntlich keinen Mangel, die meisten lassen aber immer noch bezüglich ihrer Empfindlichkeit zu wünschen übrig. Ein ausserordentlich empfindliches Reagens der Art, insbesondere geeignet, die allergeringsten Spuren von z. B. in Wasser gelöstem *kohlensauren Kalk*, desgleichen kaum nachweisbare Spuren freien *Ammoniaks*, z. B. im Steinkohlen-Leuchtgase u. s. w. zu entdecken, habe ich vor Kurzem in dem prachtvollen Farbstoffe der Blätter einer von dem niederländischen Kunstgärtner Verschaffelt zuerst eingeführten und nach ihm benannten Zierpflanze, nämlich in dem Pigmente der Blätter von *„Coleus Verschaffelti“*, kennen gelernt. Ueberschüttet man in einem wohl zu verschliessenden weitmündigen Glase, die gut entwickelten frischen Blätter dieser ziemlich verbreiteten strauchartigen Zierpflanze, mit durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuertem absoluten Alkohol, ersetzt nach ca. 24stündiger gegenseitiger Einwirkung die dann zum grossen Theil ihres Farbstoffes beraubten Blätter durch eine neue Portion Blätter, filtrirt den mit Farbstoff beladenen Alkohol ab und imprägnirt damit schmale Streifen schwedischen Filtrirpapiers, die man schliesslich einige Minuten zum Trocknen an die freie Luft hängt, so erhält man ein prachtvoll *roth* gefärbtes, durch Alkalien und alkalische Erden sich

mehr oder weniger *grün* färbendes Reagenspapier, das in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt, an Empfindlichkeit und Schärfe das schwach geröthete Lakmuspapier, das Curcumapapier u. s. w. bei weitem übertrifft. Da diese schön roth gefärbten Papiere von *freier Kohlensäure nicht* afficirt werden, so lassen sich damit selbst die geringsten Spuren in Wasser gelöster kohlensaurer alkalischer Erden nachweisen. Hält man einen Streifen solchen ganz schwach mit Wasser befeuchteten Papiers über die Brennmündung einer Gasröhre, so sieht man auch hier in ganz kurzer Zeit von dem ausströmenden Gase, in Folge seines Ammoniakgehaltes, den Papierstreifen sich *grün* färben.

3) Ueber verschiedene sehr empfehlenswerthe Combinationen Volta'scher Elemente.

In der neuesten Zeit sind mehrfach Combinationen Volta-scher Elemente, insbesondere solcher mit grossem inneren Widerstande, für praktische, elektrotelegraphische und andere Zwecke empfohlen worden, so unter anderen von Minotto, Mialaret-Becknell, Leclanche, Duchemin u. s. w., die jedoch bei näherer Prüfung, besonders bei länger andauerndem Gebrauche, ungeachtet einiger Vorzüge, Mancherlei zu wünschen übrig lassen. So zeigt unter anderen die von Leclanche empfohlene constant wirkende Batterie ohne Thonzellen (bei welcher auf einer mit einem isolirten Leitungsdraht versehenen Kupferplatte in einem cylindrischen Glase eine ca. 1 Zoll hohe Schicht kohlensaures Kupferoxyd geschüttet, diese mit einer gleich hohen Lage von Sand überdeckt, darauf eine mit einem Leitungsdraht versehene Zinkplatte gelegt und das Ganze schliesslich mit einer concentrirten Lösung von Salmiak übergossen) den grossen Uebelstand, dass das bei ihrem öfteren Gebrauche sich bildende Kupferoxyd-Ammoniak capillarisch durch die Sandschicht zum Zink dringt, hier reducirt und der Strom dadurch in kurzer Zeit bedeutend geschwächt wird. Was die von Mialaret-Becknell empfohlene Batterie anbelangt (bestehend aus je zwei Kupfercylindern, von welchen der eine von einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol in einer porösen Thonzelle, der andere von einer concentrirten

Lösung von unterschwefligsaurem Natron umgeben ist), so reichen zwar schon zwei kleine Elemente derselben hin, eine elektrische Hausschelle, desgleichen einen sogenannten elektromagnetischen Schlittenapparat 24 Stunden lang in *perpetuirlicher* Bewegung zu erhalten, indess macht sich doch dabei der grosse Uebelstand bemerklich, dass sämmtliche Thonzellen, schon während der genannten kurzen Zeit von 24 Stunden, zerfressen, resp. unbrauchbar werden.

Folgende, schon vor längerer Zeit von mir construirte Batterie *ohne* Thonzellen, zum Betriebe von elektrischen Hausschellen, von elektromagnetischen Schlittenapparaten, für physiologische Zwecke u. s. w., überhaupt für alle diejenigen Zwecke geeignet, *bei welchen es nicht darauf ankommt, die Batterie perpetuirlich geschlossen zu halten*, vereinigt alle Vorzüge, die man von einem möglichst lange constant bleibenden Apparate der Art nur irgend verlangen kann. Zu dem Ende stelle man in Glas- oder Steingutgefässe dicke cylindrisch gebogene amalgamirte Zinkbleche, in's Centrum dieser Zinkbleche senkrecht einen massiven 1 bis 2 Zoll dicken Stab *gut leitender Retorten-* oder sogenannter *Gaskohle,* fülle hierauf den ganzen Zwischenraum zwischen Retortenkohle und Zinkblechcylinder, die sich nirgends berühren dürfen, mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen fein gepulverten Kochsalzes und schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) an, befeuchte das etwas festgestampfte Salzgemisch mit einer concentrirten Lösung der genannten Salze und verbinde dann auf bekannte Weise die Retortenkohle des einen Elementes mit dem Zinkbleche des nächstfolgenden. Besonders lasse man sich hierbei die sorgfältigste Verbindung des als Leiter dienenden Kupferdrahtes mit der Retortenkohle angelegen sein. Eine so construirte, aus nur wenigen Elementen bestehende Batterie erweist sich zu den vorhin genannten Zwecken ausserordentlich lange vollkommen wirksam, vorausgesetzt, dass das Salzgemisch erforderlichen Falles von Zeit zu Zeit angefeuchtet wird.

Zu Vorlesungsversuchen empfehle ich folgende von mir vielfach erprobte *ausserordentlich kräftig wirkende* Batterie, die sich durch ihre grosse Einfachheit, durch leichte Instandsetzung, durch Unzerbrechlichkeit ihrer einzelnen Theile, und

besonders dadurch auszeichnet, dass sich selbst bei ihrem Geschlossensein, resp. während ihres Gebrauchs, kein Gas entwickelt, bei der man ferner der zerbrechlichen Thonzellen überhoben ist und man ausserdem mit keinem Säuregemisch dabei zu thun hat. Man lasse sich zu dem Ende aus guter, nicht zu poröser Retortenkohle cylinderförmige dickwandige Gefässe (Becher) drehen von ca. 8 Zoll Höhe, $^1/_2$ Zoll Wandstärke und $2^1/_2$ bis 3 Zoll innerer Weite, die an ihrem oberen Ende rings herum mit einer ca. 1 Linie tiefen Rinne versehen sind, um welche ein starker Kupferdraht als Leiter festgeschlungen wird. Diese Kohlenbecher (welche ich an der Aussenseite mit einem aus Asphalt und Benzol bereiteten Firniss anzustreichen pflege) füllt man bis etwa zu $^3/_4$ mit einem *gleichen Volumen schwefelsaurem Eisenoxyd und gewöhnlichem Wasser,* rührt beides ein wenig durcheinander und verschliesst die Becher dann mittelst eines gewöhnlichen, im Centrum durchbohrten Korkes, durch dessen Oeffnung man einen gut amalgamirten massiven, ca. 1 Zoll dicken, oben mit einer Klemmschraube versehenen Zinkcylinder möglichst tief in den Becher hinabschiebt, jedoch so, dass er weder mit dem Boden, noch mit den Seitenwänden des Kohlenbechers in Berührung kommt, was sehr leicht dadurch erzielt wird, dass man den Zinkblock an seinem oberen Ende mit Siegellack ein für allemal im Centrum des Korkes festkittet. Eine concentrirte wässrige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd hat sich mir als eine so ausserordentlich wirksame stromerregende Flüssigkeit zu erkennen gegeben, dass drei damit gefüllte Becher von der angegebenen Grösse und mit je einem Zinkblock von nur 6 Quadratzoll wirksamer Oberfläche hinreichen, einen Ruhmkorff'schen Inductionsapparat mittlerer Grösse *kräftig* zu erregen. Die Wirksamkeit dieser Elemente dauert so lange an, bis das Oxydsalz zersetzt, resp. in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt ist. Man hat, um eine derartige Batterie stets zur Disposition zu haben, nur nöthig, nach jedesmaligem Collegienversuche die massiven Zinkblöcke aus den Kohlenbechern herauszuheben, mit Wasser abzuspülen und aufzubewahren, während die Kohlenbecher mit der Salzsolution stets gefüllt bleiben.

Füllt man die Kohlenbecher, statt mit dem genannten Eisenoxydsalze, vielmehr mit durch etwas Wasser angerührtem *schwefelsauren Quecksilberoxydul* (nicht schwefelsaurem Quecksilberoxyd) an, so erhält man Elemente, zwar von etwas schwächerer — *aber von weit andauernderer* Wirksamkeit. Bei Elementen dieser letzteren Art braucht der Zinkblock selbstverständlich nicht amalgamirt und auch niemals aus dem Quecksilberoxydulsalze entfernt zu werden, indem nur beim jedesmaligen Geschlossenwerden, dagegen niemals im geöffneten Zustande, eine Kette der Art an Erregungsmaterial einbüsst. Aus diesem Grunde dürften solche Elemente besonders zur Inbetriebsetzung von elektrischen Hausschellen und von elektrischen Läutewerken aller Art sehr zu empfehlen und wohl geeignet sein, alle seither zu solchen Zwecken in Anwendung gebrachte Elemente zu verdrängen. Ich bin fest überzeugt, dass ein einziges, nur mässig grosses Element der Art ein volles Jahr hindurch, selbst bei oft wiederholter täglicher Benutzung, zu genanntem Zwecke sich wirksam erweisen wird.

4) Ueber das Auftreten von Thalliumtrioxyd bei der Elektrolyse thalliumhaltiger Verbindungen, sowie über eine auffallende Eigenschaft dieses Oxyds.

Eine neulich von mir beobachtete Eigenschaft des braunen Thalliumtrioxyds giebt vielleicht späterhin einmal, wenn das Thallium in grösserer Menge und auf wohlfeilerem Wege wird zu gewinnen sein, Veranlassung zur Fabrikation einer neuen Art von phosphorfreien Streichzündhölzern. Das genannte Oxyd sieht man unter anderen bei der Elektrolyse verschiedener in Wasser gelöster Thalliumsalze, z. B. des salpetersauren und schwefelsauren Thalliumoxyds auf dem als Anode dienenden Platinblechstreifen sich in Gestalt eines fest anhaftenden braunen Ueberzuges ablagern, während an der Kathode metallisches Thallium in silberglänzenden krystallinischen Blättchen sich abscheidet. Auf chemischem Wege gewinnt man das Trioxyd mit grosser Leichtigkeit in Gestalt eines an Farbe dem Bleisuperoxyd frappant ähnlich aussehenden dunkelbraunen Pulvers, wenn man frisch gefäll-

tes Chlorthallium mit einer unterchlorigsauren Natronlösung (mit vorwaltendem Aetznatron) in der Wärme digerirt. Unterwirft man ein Gemisch dieses trocknen Thalliumtrioxyds und *Schwefelblumen* einer mässig starken Friction, so sieht man dasselbe unter Explosion sich entzünden. Mengt man dagegen das Trioxyd mit ca. den achten Theil seines Gewichtes sogenanntem *Goldschwefel* (Antimonsupersulfid), so sieht man bei verhältnissmässig schwacher Friction dieses Gemisch sich *ganz ruhig* entzünden. Eine nützliche pyrotechnische Verwendung dieses letzteren Gemisches dürfte daher auch wohl nicht lange auf sich warten lassen. Unter anderen will ich hier nur erwähnen, dass dieses Gemisch vom *kleinsten elektrischen Funken* sich entzünden lässt, ja in dieser Hinsicht das bekannte Gemisch von gleichen Gewichtstheilen chlorsaurem Kali und schwarzem Schwefelantimon weit übertrifft. Hierbei will ich auch nicht unerwähnt lassen, dass das *pikrinsaure Thalliumoxyd* sich durch *Schlag* leicht entzünden lässt.

5) Ueber Erzeugung baum- und strauchartiger Metallsalz-Vegetationen.

Bei Fortsetzung meiner Versuche über Glauber's sogenannten *„Eisenbaum“*, auf den ich vor einer langen Reihe von Jahren die Aufmerksamkeit meiner Collegen zuerst gelenkt *), gelangte ich zu einigen recht auffallenden Resultaten, die ich in einer der Samstagsversammlungen unseres physikalischen Vereins seiner Zeit ausführlich zur Sprache gebracht und worüber denn auch schon einige Andeutungen durch Andere in die Oeffentlichkeit gelangt sein mögen, die ich hier etwas eingehender zu besprechen mir vorgenommen. Wirft man, meinen Beobachtungen zufolge, in ein etwas hohes und nicht zu schmales cylinderförmiges, mit einer Natronwasserglaslösung von 22 ° B. angefülltes Glas mit *flachem* Boden, kleine linsen- bis erbsengrosse Fragmente verschiedener in Wasser löslicher Salze, so gewahrt man in ganz kurzer Zeit (oft schon unmittelbar gleich nach dem Eintragen dieser

*) Man vergleiche meine *„Beiträge zur Physik und Chemie.“* 1. Heft. S. 1.

Fragmente in die genannte Lösung) merkwürdig gestaltete und mannichfach gefärbte baum- und strauchartige Gebilde langsam vom Boden des Glasgefässes (meistens bis zum Niveau der Flüssigkeit) emporwachsen, so dass schliesslich, etwa nach Verlauf von einigen Stunden, das Ganze einem Urwalde en miniature gleicht. Der Kenner sieht auf den ersten Blick, dass hier bei dem Zusammentreffen von kieselsaurem Natron (Wasserglaslösung) mit in Wasser löslichen Metallsalzen, eine gegenseitige Zerlegung vor sich geht, dass sich unlösliche kieselsaure Verbindungen bilden, die Partikelchen für Partikelchen, durch eine gleichzeitig sich zu erkennen gebende schwache Gasentwickelung (in Folge eines nie fehlenden geringen Gehaltes an *kohlensaurem* Natron im Wasserglase) aus der Flüssigkeit emporgehoben, schliesslich zu jenen merkwürdig gestalteten Gebilden heranwachsen. Die geeignetsten Salze zur Erzeugung dieser Metallsalz-Vegetationen sind: das krystallisirte Eisenchlorür, Eisenchlorid, Kobaltchlorür, salpetersaures Uranoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, salpetersaures Kupferoxyd und Kupferchlorid. Wirft man von diesen Salzen kleine Fragmente gleichzeitig oder nach einander in die erwähnte Wasserglaslösung, so erhält man Silicat-Gebilde in auffallendster Gestalt und in den prachtvollsten Farben. Wenn man dieselben vor Erschütterung schützt, so lassen sie sich *unbegrenzt lange* in ihrer ursprünglichen Gestalt und Farbe aufbewahren.

6) Ueber die Einwirkung des Bleis auf destillirtes Wasser.

Die Frage, ob metallisches Blei, insbesondere durch *destillirtes* Wasser, angegriffen, resp. aufgelöst werde, ist zwar schon oftmals ventilirt und fast durchgängig in bejahendem Sinne von den verschiedenen Experimentatoren beantwortet worden, indess hat man doch die eigentliche Ursache dieser auffallenden Erscheinung, meines Wissens, zur Zeit noch nicht genügend zu ermitteln vermocht.

Ich habe in fast allen bis jetzt von mir untersuchten, aus den verschiedensten Bezugsquellen stammenden destillirten Wässern, stets eine nachweisbare Spur von *kohlensaurem Am-*

moniak entdecken können. Versetzt man nämlich, nach Bohlig*), ca. 40 C.C. solchen Wassers mit 5 Tropfen einer Quecksilberchloridlösung von $^1/_{30}$ Gehalt, und fügt dazu noch ferner 5 Tropfen einer Lösung vom reinsten kohlensauren Kali (1 : 50), so sieht man augenblicklich das Wasser sich weisslich trüben, was nicht der Fall ist bei Prüfung eines destillirten Wassers, welches, nach Zusatz einiger Tropfen *Schwefelsäure*, einer nochmaligen sorgfältig geleiteten zweiten Destillation unterworfen worden war. Ich schliesse daraus, dass irgend ein *Carbonat des Ammoniaks* (entweder das doppelt kohlensaure Ammoniak oder das Sesquicarbonat) es sein müsse, welches in gewöhnlichem destillirten Wasser die Corrosion des metallischen Bleies verursacht. Hält man solches Wasser, welches eine Reaction auf kohlensaures Ammoniak giebt, eine Stunde lang im heftigsten Sieden, lässt es in einem verschlossenen Glase erkalten, so zeigt dasselbe zwar nach wie vor noch eine Reaction auf kohlensaures Ammoniak, indess erfolgt nunmehr, gleichwie in einem destillirten vollkommen ammoniakfreien Wasser, beim Einhängen einer *chemisch reinen Bleifolie* in dasselbe, keine weisse Trübung des Wassers (resp. kein Angriff des Bleis), die sich dagegen bei einem nicht zuvor ausgekochten gewöhnlichen ohne Schwefelsäurezusatz destillirten Wasser schon nach wenigen Minuten einzustellen pflegt.

Bei einer etwaigen Wiederholung dieser interessanten Versuche durch Andere glaube ich besonders darauf aufmerksam machen zu müssen, dass es nicht gleichgültig ist, welcher Bleisorte man sich dazu bedient. Chemisch reines Blei ist unbedingt dazu erforderlich, dagegen Blei mit Spuren von Zinn zu verwerfen. Eine Bleifolie, welche etwas *zinnhaltig* ist, trübt bei ihrem Einhängen in gewöhnliches destillirtes Wasser, *dieses nicht,* und zwar aus dem einfachen Grunde, weil Zinn sich (entgegen der bisherigen allgemeinen Annahme) zum Blei *elektropositiv* verhält, Blei folglich vor einem Angriff durch Zinn geschützt wird. Dass Zinn in der That in elektrochemischer Beziehung dem Bleie nachsteht, d. h. sich zu letzterem elektropositiv verhält, geht schon daraus hervor, dass

*) Liebig's Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 23.

metallisches Blei Zinnsalzsolutionen nicht zersetzt, dagegen Zinn in Bleisalzsolutionen gebracht, metallisches Blei ausscheidet.

XLII.

Ueber das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in der Galle.

Von

Dr. J. Dogiel.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Höhere Glieder der Fettsäurereihe kommen als wesentliche Bestandtheile im menschlichen und thierischen Organismus vor, niedere Glieder derselben Gruppe sind mehr oder weniger constant im Schweisse, im Safte der Milz, des Pancreas, der Thymus, der Muskeln, im Blut, im Harn, im Darminhalt und in den Fäces aufgefunden worden. Die *Essigsäure* hat man in geringen Spuren in der Milz und in den Muskeln sowie im Schweisse, die *Propionsäure* im Schweisse (Schottin) und im Magensafte (C. Schmidt) nachgewiesen. Bei Gelegenheit der Darstellung von Cholsäure habe ich die beiden letztgenannten Säuren auch in der frischen Ochsengalle gefunden.

Nachdem die Galle durch Zusatz von Barytwasser von Schleim etc. befreit und durch Kochen mit Barythydrat zersetzt war, wurde die Cholsäure und der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat destillirt, wobei eine nach Buttersäure riechende, saure Flüssigkeit überging, auf welcher weisse, schaumähnliche Häutchen schwammen. Das Destillat wurde nun entweder mit Barytwasser gesättigt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit aufgekocht und zur Krystallisation eingedampft; oder das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure nochmals destillirt und die Säuren in die Barytsalze übergeführt.

Aus der Lösung der Barytsalze krystallisirten zuerst farblose, in kaltem Wasser und in Weingeist leicht lösliche Prismen aus, deren Lösung beim Erwärmen mit Alkohol und

Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure entwickelte; die Krystalle selbst gaben beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure den Geruch nach Essigäther; auf Zusatz von wenig Eisenchloridlösung färbte sich die Lösung derselben blutroth. Nach diesen Reactionen und der Form des Barytsalzes waren diese Krystalle als essigsaurer Baryt zu betrachten. Die Analyse hat überdem diese Annahme bestätigt.

Von dem im Exsiccator getrockneten Salze verloren 0,3817 Grm. bei 100° 0,0265 Grm. oder 6,81 p.C.; $C_2H_3BaO_2 + {}^1/_2H_2O$ enthält 7,1 p.C. Wasser. 0,3557 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2760 Grm. kohlensauren Baryt entsprechend 0,1920 Grm. Baryum. — Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,3072 Grm. des trocknen Salzes 0,2136 Grm. Kohlensäure und 0,0758 Grm. Wasser; 0,3845 Grm. Salz 0,2662 Grm. Kohlensäure und 0,0936 Grm. Wasser.

		Ber.	Gef.		
C_2	24	18,81	18,96	18,88	—
H_3	3	2,35	2,77	2,71	—
Ba	68,6	53,76	—	—	53,98
O_2	32	25,08	—	—	—
	127,6	100,00			

Aus den Ergebnissen der Analyse folgt, dass das Salz seiner Hauptmasse nach fast nur aus essigsaurem Baryt bestand, dem Spuren einer der höhren Fettsäuren (Propionsäure) beigemengt waren.

Nach dem essigsauren Baryt krystallisirte beim Concentriren der übrigen, fortwährend nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit im Exsiccator ein Salz in Tafeln und kurzen Prismen aus, das sich, wenn es auf Wasser geworfen wurde, unter kreisenden Bewegungen löste, auf Zusatz von Chlorcalcium und Schwefelsäure auf der Oberfläche *ölige Tropfen* abschied und wie ein Gemisch von Essig- und Buttersäure roch.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei 100° noch 4,8 p.C. Wasser ab (0,3567 Grm. verloren 0,0168 Grm.), und auch bei 130° nicht mehr, während $C_3H_5BaO_2 + {}^1/_2H_2O$ 5,98 p.C. fordern. — Von dem bei 100° getrockneten Salz gaben 0,4287 Grm. 0,3042 Grm. kohlensauren Baryt (entsprechend 0,2116 Grm.) = 48,42 p.C. Baryum;

0,3402 Grm. trocknes Salz gab 0,2392 Grm. kohlensauren Baryt = 0,1664 Grm. = 48,9 p.C. Baryum. Propionsaurer Baryt enthält 48,45 p.C. Baryum.

Aus den angeführten Resultaten lässt sich somit der Schluss ziehen, dass aus der frischen Ochsengalle Essigsäure und Propionsäure gewonnen werden können.

Fast alle Forscher schreiben nun die Gegenwart der niederen Glieder der Fettsäurereihe im Darminhalt und in den Fäces der Gährung des Zuckers zu. Nach den mitgetheilten Thatsachen aber kann diess wenigstens nicht die einzige Quelle derselben sein und ein Theil derselben stammt sicher aus der Galle. In dieser können sie aber in zweierlei Form enthalten sein, entweder nämlich als Salze, oder als Glyceride; die Glyceride wären dann beim Kochen der Galle mit Barythydrat in die Salze umgewandelt worden. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich frische Rindsgalle durch Abdampfen im Wasserbad concentrirt und den noch flüssigen Rückstand oft mit frischen Portionen Aether geschüttelt, den Aether von der Galle getrennt und abdestillirt. Der Aether hinterliess dabei eine schwach gelbe, den eigenthümlichen Moschusgeruch der Galle im hohen Grade darbietende, an Cholesterin reiche krystallinische Masse, welche durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung verseift wurde. Bei der Destillation der wässrigen Lösung der rohen Seife mit verdünnter Schwefelsäure gingen Essigsäure und Propionsäure über, so dass man wohl mit Recht annehmen darf, die Galle habe (Tri-) Acetin und Propionin enthalten. Neben diesen Fetten kommen indess auch die Salze der beiden fraglichen Säuren in der Galle vor, wie ich mich durch Destillation der entfetteten Galle mit Schwefelsäure überzeugt habe. Da es nicht gelang, der Galle durch Schütteln mit Aether alles Fett zu entziehen, auch wenn der Aether sehr oft erneuert wurde, so habe ich die Galle zur Trockne gebracht, den Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung nach und nach mit Aether gefällt, die ätherisch-alkoholische Lösung abgegossen, den Niederschlag wieder in Alkohol gelöst, die Lösung nochmals mit Aether gefällt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Zuletzt wurde der Niederschlag in Wasser gelöst

und mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wobei nicht unerhebliche Mengen flüchtiger Fettsäuren übergingen, so dass die aus den Salzen stammenden Säuren an Menge sicher nicht geringer sind, als die sich aus den Fetten bildenden.

Diese Untersuchung ergiebt also, dass die Galle neben den Salzen der niedern Glieder der Fettsäurereihe auch deren Glyceride enthält, die auch einen Bestandtheil der Butter ausmachen und es scheint nicht ohne Bedeutung, dass unter den Producten zweier Eiweisskörper zerlegender Drüsen, der Leber und der Milchdrüse, solche vorkommen, die nahe verwandt sind, wie das Glycogen und der Milchzucker, oder identisch sind, wie die fraglichen Glyceride.

Die obenstehende Untersuchung habe ich im Laboratorium des Herrn Dr. Huppert ausgeführt.

XLIII.

Zur Titrirung der Essigsäure.

Von

Gustav Merz.

Es ist bekannt, dass das Titriren der Essigsäure mit Natronlauge bei Anwendung von Lakmustinctur über den Moment der Neutralisation in Zweifel lassen kann, weil die rothe Farbe sehr allmählich durch Violett hindurch in Blau übergeht. Man weiss, dass das neutrale essigsaure Natron alkalisch reagirt, und findet darin die Erklärung der angegebenen Erscheinung. *Es ist aber nicht richtig, dem essigsauren Natron alkalische Reaction zuzuschreiben, sondern es lässt sich nur behaupten, dass es die Lakmustinctur violett färbt und dadurch das Hervortreten der reinen rothen Farbe bei Zusatz einer kleinen Menge freier Essigsäure verhindert, während es sich gegen Curcumatinctur völlig indifferent verhält.* Bereitet man sich durch vorsichtiges Schmelzen von reinem krystallisirten essigsauren Natron ein ganz neutrales Salz und löst mehrere Gramm davon in Wasser auf, dem man Lakmustinctur zusetzt, so zeigt die Lösung, wenn man von oben hinein sieht, und wenn ein

weisser Grund darunter befindlich ist, eine violette Farbe; setzt man dann noch ein Tröpfchen Normalnatronlauge zu, so erscheint die Lösung rein blau, setzt man dagegen nun einen Tropfen Essig zu, so kommt die violette Farbe wieder zum Vorschein und wird bei weiterem Zusatz von Essig immer mehr rein roth. *Daraus folgt, dass beim Titriren von Essigsäure mit Natronlauge und Lakmustinctur so lange Lauge zugesetzt werden muss, bis die Flüssigkeit in der erwähnten Weise betrachtet, ganz rein blau und völlig frei von Roth erscheint,* weil erst dann die Garantie für die völlige Sättigung der vorhandenen Säure gegeben ist, wenn man sich vom Vorhandensein eines kleinen Ueberschusses Natron überzeugt hat. Das Ende des Versuches lässt sich nach einiger Uebung sehr sicher erkennen. Sollte man dagegen eine Indicatorsubstanz anwenden wollen, welche einen *schärferen Farbenwechsel* gewährt, so kann man sich der *Curcumatinctur* bedienen. Löst man reines essigsaures Natron in Wasser und setzt Curcumatinctur zu, so wird die Flüssigkeit hellgelb; bei Zusatz eines Tropfens Natronlauge braun und bei Zusatz eines Tropfen Essigs wieder gelb. Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob beide Indicatorsubstanzen gleiche Resultate ergeben und welcher der Vorzug zu geben sei; *beide gaben stets genau dasselbe Resultat, doch halte ich die Curcumatinctur für empfehlenswerther.* Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Methode liegt wohl darin, dass das zum Neutralisiren einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure nöthige Volumen Natronlauge durchaus nicht geändert wird, wenn man beliebig viel essigsaures Natron zur Säure setzt.

Ein von Allen gekannter *Uebelstand beim Titriren von Säuren mit Natronlauge überhaupt* besteht darin, dass die *Farbe der Flüssigkeit nach dem Neutralisiren immer wieder zurück,* d. h. *von Blau in Roth übergeht*, wenn man Lakmustinctur, oder *von Braun in Gelb,* wenn man Curcumatinctur anwandte. Diess ist auch bei der Essigtitrirung störend. Ich besass nur einmal eine Aetznatronlauge, die völlig frei von Kohlensäure war, und bei dieser zeigte sich das Zurückgehen der Farbe durchaus nicht, die so eben blau gewordene Flüssigkeit blieb blau. Meist aber ist die Natronlauge schwach kohlensäure-

haltig, und dann darf man durchaus nur so viel Lauge zur Säure setzen, bis die rasch umzurührende Flüssigkeit eben einmal blau überlaufen ist; dass sie später wieder roth wird, liegt in der Einwirkung der freigewordenen Kohlensäure, denn kocht man diese wieder rothgewordene Lösung, so wird sie rein blau, woraus die Abwesenheit von freier Schwefelsäure, Essigsäure etc., also das Ende des Versuches, ersichtlich wird. Durch Titriren in der Siedhitze kann man dem Zurückgehen überhaupt vorbeugen. Bei der *Titrirung von Essigsäure speciell hat man ebenfalls schnell umzurühren, und den Moment zu erfassen, in dem die Flüssigkeit das erste Mal rein blau oder braun erscheint.*

XLIV.

Ist das Product der Einwirkung von Jodphosphor auf wässerige Pikrinsäure Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol?

Von

Dr. Fr. Gauhe.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Lautemann*) eine Arbeit über die Umwandlung der Pikrinsäure durch Jodphosphor und Wasser in Pikrammoniumjodid, welches er nach

der Formel: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3J_3$ zusammengesetzt fand.

Er wies durch zahlreiche Analysen und durch Untersuchung verschiedener anderer Pikrammoniumsalze nach, dass das Pikrammonium keinen Sauerstoff enthält. Diesen letzteren Punkt hatte er, ohne das in seiner, blos die Resultate enthaltenden Abhandlung ausdrücklich zu bemerken, besonders scharf in's Auge gefasst, da er, wie ich von ihm durch mündliche Mittheilung erfahre, von vorn herein die Vermuthung

*) Ann. d. Chem. **125**, 1.

hegte, die Pikrinsäure werde sich in Berührung mit Jodphosphor und Wasser in Triamidophenol umwandeln.

Später fand Beilstein*), dass das Chlorid desselben Pikrammoniums in Doppelverbindung mit Zinnchlorür durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten werde.

Dass das mittelst Zinn und Salzsäure gewonnene Product Pikrammonium enthalte und sauerstofffrei sei, ist zuerst von Kekulé**) angezweifelt worden. Derselbe äussert darüber Folgendes:

„Es ist schwer einzusehen, wie bei Anwendung eines aus Zinn und Salzsäure bestehenden Reductionsgemisches die Hydroxylgruppe des Triamidophenols durch Wasserstoff ersetzt werden soll; statt des Triamidobenzols hätte die Bildung des Triamidophenols erwartet werden sollen. Roussin's und Beilstein's Angaben, so wie neuere Versuche lassen kaum darüber Zweifel, dass die so erhaltene Substanz mit dem von Lautemann dargestellten Pikramin identisch ist; man kann daher der Vermuthung Raum geben, das Pikramin sei nicht Triamidobenzol, sondern vielmehr Triamidophenol; indess stimmen alle Analysen von Lautemann mit der Formel des Triamidobenzols."

Mit den „*neueren Versuchen*", deren Kekulé hier erwähnt, sind wahrscheinlich die gemeint, welche kürzlich Dr. Heintzel veröffentlicht hat***).

Heintzel hat gefunden, dass der durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure erhaltene Körper nicht die chlorwasserstoffsaure Verbindung des Pikramins oder des isomeren Triamidobenzols, $C_{12}H_9N_3$, sondern des noch 2 At. Sauerstoff enthaltenden Triamidophenols, $C_{12}H_9O_2N_3$, ist. Derselbe hat daraus wie es scheint gefolgert, und ist vielleicht durch jenen von Kekulé geäusserten Zweifel darin bestärkt, dass auch Lautemann's Pikrammoniumverbindungen Sauerstoff enthalten und Verbindungen desselben

*) Ann. d. Chem. **130**, 244.

) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie **2, 660.

***) Dies. Journ. **100**, 193.

Triamidophenols seien, in welches nach ihm die Pikrinsäure durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure sich verwandelt.

Mit dieser vorgefassten Meinung hat Heintzel Lautemann's Versuche wiederholt, und durch Behandlung wässeriger Pikrinsäure mit Jodphosphor wirklich ein Product erhalten, welches bei der Analyse die procentische Zusammensetzung des Jodids des sauerstoffhaltigen Triamidophenols gab. Heintzel hat aus diesen wenigen Versuchen schnell gefolgert, dass Lautemann's durchweg gut stimmende analytische Belege unrichtig seien, und dass aus der Pikrinsäure durch Reduction mittelst Jodphosphors eben so wie bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure nicht Verbindungen des Pikrammoniums oder Triamidobenzols, sondern des Triamidophenols entstehen.

Gegen Heintzel's Beweisführung hat Prof. Kolbe sogleich Bedenken geäussert, und in einer Bd. **100**, S. 375 ff. dieser Zeitschrift abgedruckten kritischen Beleuchtung derselben die Gründe entwickelt, weshalb er glaubt, die Richtigkeit der Lautemann'schen Versuche, gegenüber den Angaben Heintzel's, aufrecht erhalten zu sollen.

Kolbe wies in jenen kritischen Bemerkungen darauf hin, einmal, dass Heinzel bei seinen Controlversuchen nicht ganz Lautemann's Vorschrift zur Darstellung des Pikrammoniumjodids befolgt hat, und sodann, dass er sich begnügt hat, von den vier verschiedenen Pikrammoniumverbindungen, welche Lautemann untersuchte, nur jene *eine* darzustellen. Von vorn herein von der Zuverlässigkeit der Beobachtungen Lautemann's überzeugt, erklärte Kolbe auf Grund jener beiden Mängel in Heintzel's Arbeit, dessen Behauptung, dass sich bei Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Pikrinsäure nicht Pikrammoniumjodid bilde, für nicht hinreichend begründet, gab aber unter Aufrechterhaltung der Richtigkeit der Angaben Lautemann's zu, dass Heintzel nach dem von ihm befolgten (von dem Lautemann's abweichenden) Verfahren wohl jodwasserstoffsaures Triamidophenol erhalten haben möge.

Von Prof. Kolbe veranlasst, durch eine neue Reihe vergleichender Versuche die Sache in's Klare zu bringen, habe ich mich gern dieser Aufgabe unterzogen und gefunden:

1) Dass durch Reduction der Pikrinsäure mittelst Jodphosphor und Wasser bei genauer Befolgung des von Lautemann angegebenen Verfahrens leicht reines Pikrammoniumjodid erhalten wird.

2) Dass das von Heintzel eingeschlagene etwas abweichende Verfahren (auch unter Anwendung von Jodphosphor und Wasser) ebenfalls Pikrammoniumjodid und keine Triamidophenolverbindung liefert.

3) Dass das von Heintzel dargestellte und analysirte Product unrein, nämlich phosphorsäurehaltig war, und desshalb bei der Analyse ihm an Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Jodprocenten so viel zu wenig gab, dass er, den Phosphorsäuregehalt übersehend, daraus die Folgerung ziehen musste, dass die von ihm analysirte Verbindung jodwasserstoffsaures Triamidophenol sei.

Ich gebe im Folgenden die specielle Beschreibung meiner Versuche.

I. Pikrammoniumjodid.

Mich genau an Lautemann's Vorschrift haltend, habe ich aus 100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor bereiteten Jodphosphor in einem Kölbchen mit einer siedenden Lösung von 8 Grm. Pikrinsäure in 100 Theilen Wasser *) übergossen. Alsbald beginnt eine lebhafte Reaction, die Masse geräth in's Sieden, und die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbt sich dunkler bis tiefbraun. Gegen Ende der Reaction, wenn die grösste Menge des Jodphosphors zersetzt ist, beginnt Phosphorwasserstoff sich zu entwickeln, und die Flüssigkeit wird zu gleicher Zeit wieder ganz hell, fast farblos. Hierauf wurde, wie Lautemann vorschreibt, etwa ein Dritttheil der Flüssigkeit im Kohlensäurestrom abdestillirt, und sodann die stark rauchende saure Lösung vom rückständigen amorphen Phosphor in eine Porzellanschale abgegossen, worin sie beim Stehen im Exsiccator alsbald zu einem Krystallbrei erstarrte, der aus weissen, glänzenden, kleinen Nadeln bestand.

Ich trennte diese Krystalle von der Mutterlauge durch

*) Eine kleine Menge Pikrinsäure bleibt hierbei ungelöst und schwimmt als Oel in der Flüssigkeit.

Abgiessen, presste sie dann auf einer Gypsplatte und hernach zwischen Fliesspapier aus und brachte sie über Kalk und Schwefelsäure in einen evacuirten Raum.

Die nach diesem (von Heintzel befolgten) Verfahren gereinigten weissen Krystalle wurden analysirt, dabei aber Zahlen erhalten, welche ziemlich nahe auf die Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols, nicht aber auf die des Pikrammoniumjodids passten. Es war mir indessen keinen Augenblick zweifelhaft, dass die so blos mechanisch gereinigten Krystalle noch nicht rein sein könnten, und ich fand meine Vermuthung, dass ihnen von der an Phosphorsäure reichen Mutterlauge noch etwas anhängen möchte, durch den Versuch bestätigt.

Nachdem ich hierüber Gewissheit erlangt hatte, reinigte ich jene Krystalle nach dem von Lautemann vorgeschriebenen Verfahren zuerst durch Waschen mit Aetheralkohol, und sodann durch Auflösen in wenig warmem absoluten Alkohol Die aus dieser Lösung durch Verdunsten im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss farblos auskrystallisirende Verbindung wurde, nachdem sie von der alkoholischen Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure vollends getrocknet war, analysirt.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Blei unter Vorlegung einer etwas langen Schicht von Kupferdrehspähnen ausgeführt. Die Jodbestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit reinem Aetzkalk, Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Salpetersäure und Fällen mit Silbersolution vorgenommen. Es erscheint zweckmässig, kurz bevor man den Punkt der Neutralisation erreicht hat, zur Reduction etwa gebildeter geringer Mengen von Jodsäure einige Tropfen wässeriger schwefliger Säure zuzusetzen.

I. 0,3830 Grm. Substanz gaben 0,2001 Grm. Kohlensäure und 0,0950 Grm. Wasser.

II. 0,2600 Grm. Substanz gaben 0,1380 Grm. Kohlensäure und 0,0630 Grm. Wasser.

III. 0,2995 Grm. Substanz lieferten 0,4190 Grm. Jodsilber.

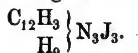
IV. 0,3680 Grm. Substanz lieferten 0,5120 Grm. Jodsilber

		Ber. nach Lautemann	Gef. I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72	14,20	14,25	14,48	—	—
H_{12}	12	2,37	2,75	2,69	—	—
N_3	42	8,28	—	—	—	—
J_3	381	75,15	—	—	75,59	75,19
	507	100,00				

Heintzel's Formel für jodwasserstoffsaures Triamidophenol verlangt:

C_{12}	72	13,77
H_{12}	12	2,30
N_3	42	8,03
O_2	16	3,05
J_3	381	72,85
	523	100,00

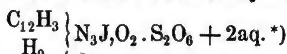
Die nach Lautemann's Verfahren dargestellte und gereinigte Verbindung ist demnach reines Pikrammoniumjodid:



$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3J_3.$

Zur weiteren Controle wurden noch folgende andere von Lautemann beschriebenen Pikrammoniumverbindungen dargestellt.

II. Schwefelsaures Pikrammonjoddioxyd,



$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3J,O_2 . S_2O_6 + 2aq. *)$$

Die Verbindung wurde nach Lautemann's Angabe durch Vermischen einer wässerigen concentrirten Pikrammoniumjodidlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; sie krystallisirt im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure in harten, hellgelben, oktaëdrischen Krystallen, die weit beständiger sind als die jodwasserstoffsaure Verbindung. In Alkohol und Aether sind die Krystalle fast unlöslich, so dass man sie durch Abwaschen mit Alkohol leicht rein erhalten kann. Die zur Analyse benutzten Krystalle zweier Darstellungen wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Jodbestimmungen wurden wie beim Pikram-

*) Lautemann's Verbindung enthielt, vielleicht bei niederer Temperatur krystallisirt, 4 Aeq. Krystallwasser.

moniumjodid ausgeführt. Die Schwefelbestimmung wurde nach der Carius'schen Methode durch Oxydiren der Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum vorgenommen.

Krystalle der einen Darstellung.

1) 0,3290 Grm. Substanz gaben 0,2370 Grm. Kohlensäure und 0,1215 Grm. Wasser.
2) 0,2715 Grm. Substanz gaben 0,1736 Grm. Jodsilber.
3) 0,3085 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,0150 Grm. Wasser.

Krystalle der anderen Darstellung.

1) 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,1695 Grm. Kohlensäure und 0,0895 Grm. Wasser.
2) 0,2540 Grm. Substanz gaben 0,1575 Grm. schwefelsauren Baryt.
3) 0,2920 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,0140 Grm. Wasser.

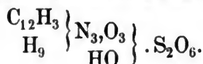
		Die Formel verlangt	Gef. wurde I.	Gef. wurde II.
C_{12}	72	19,62	19,65	19,42
H_{12}	12	3,27	3,55	3,65
N_3	42	11,45	—	—
J	127	34,60	34,56	—
S_2	32	8,71	—	8,52
O_8	64	17,44	—	—
2aq	18	4,91	4,86	4,80
	367	100,00		

Die entsprechende Verbindung des Triamidophenols, wenn sie überhaupt existirt, würde folgende Zahlen haben geben müssen:

C_{12}	72	18,80
H_{12}	12	3,13
N_3	42	10,97
J	127	33,16
S_2	32	8,36
O_{10}	80	20,88
2aq	18	4,70
	383	100,00

Die Analyse des schwefelsauren Pikrammoniumjoddioxyds bestätigt somit ebenfalls die Richtigkeit der Lautemann'schen Formel.

III. Saures schwefelsaures Pikrammonoxyd,



Beim Vermischen einer absolut alkoholischen Lösung von Pikrammoniumjodid mit verdünnter Schwefelsäure erhält man diese Verbindung als weisse flockige Masse, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner Krystallnädelchen erscheint.

Die Verbindung wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, zwischen Gypsplatten gepresst und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2360 Grm. Substanz gaben 0,1980 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

	Lautemann's Formel verlangt	Gef
C	22,57	22,88
H	4,08	4,20

Wenn ein dieser Verbindung analoger, von Heintzel's Formel abgeleiteter Körper existirt, so müsste dieser folgenden Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zeigen:

C	21,49
H	3,88

Es schien mir unnöthig, auch noch das von Lautemann untersuchte saure phosphorsaure Pikrammoniumoxyd zu analysiren.

Nachdem ich durch obige Versuche den Beweis dafür geliefert habe, dass die Anfechtungen, welche die Richtigkeit der Lautemann'schen Arbeit über die Pikrammoniumverbindungen durch Heintzel erfahren hat, durchaus keinen Halt haben, dass vielmehr Lautemann's Angaben durchweg richtig sind, konnte ich meine eigentliche Aufgabe für erfüllt ansehen.

Es erschien indessen interessant, zu untersuchen, ob die Zersetzung der Pikrinsäure durch Jodphosphor auf dem von Heintzel eingeschlagenem Wege in anderer Weise erfolge, da, wie schon Prof. Kolbe (a. a. O.) hervorhob, es ja immerhin möglich sein konnte, dass bei Befolgung des Lautemann-schen Verfahrens in der ersten Phase der Reaction die Pikrin-

säure zu Heintzel's Triamidophenol reducirt würde und erst gegen Ende der Einwirkung durch den in beträchtlicher Menge entwickelten Phosphorwasserstoff in die Pikrammoniumverbindung überginge.

Ich habe desshalb einen weiteren Versuch angestellt und Heintzel's Triamidophenol genau nach dessen Angaben zu erhalten gesucht.

60 Grm. frisch bereiteten Jodphosphors, 10 Grm. Phosphor enthaltend, wurden in einer Kochflasche mit einer siedenden Lösung von 4 Grm. Pikrinsäure in etwa 50 Grm. Wasser übergossen. Als die eine Zeit lang andauernde heftige Einwirkung vorüber und die Flüssigkeit wieder hell geworden war, wurde letztere durch Coliren vom gebildeten amorphen Phosphor getrennt.

Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge der weissen Krystalle aus, die unter dem Mikroskop genau das Aussehen der Lautemann'schen Krystalle zeigten und sich gegen Lösungsmittel und Reagentien auch genau wie diese verhielten. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen getrennt, dann nach einander zwischen Gypsplatten und Fliesspapier gepresst und im luftverdünnten Raum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

0,4605 Grm. Substanz gaben, wie oben angegeben, verbrannt 0,2310 Grm. Kohlensäure und 0,1135 Grm. Wasser.

0,4550 Grm. Subst. gaben mit Kalk geglüht etc. 0,6170 Grm. Jodsilber.

	Heintzel's Formel verlangt	Gef.
C	13,77	13,68
H	2,30	2,74
J	72,84	73,28

Die hier erhaltenen Zahlen stimmen somit annähernd mit der Heintzel'schen Formel für jodwasserstoffsaures Triamidophenol überein. Nachdem ich jedoch schon früher die Erfahrung gemacht hatte (s. S. 307), dass den so blos mechanisch gereinigten Krystallen leicht noch Phosphorsäure anhängt, prüfte ich die Verbindung auf die Anwesenheit dieser Säure, und fand, dass sie 2,4 p.C. davon beigemengt enthielt. Behufs der quantitativen Bestimmung dieser Phosphorsäure

wurden 0,4255 Grm. Substanz mit starker Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150° C. erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde nach dem Erkalten in ein Becherglas gebracht, mit Wasser verdünnt und vom Jodsilber abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde der Silberüberschuss mit Salzsäure entfernt, die erhaltene Lösung auf ein kleines Volum abgedampft, mit Ammoniak versetzt und mit Magnesiamischung gefällt.

Es wurden 0,0115 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 2,40 p.C. Phosphorsäure $\left(PO_2\left\{\begin{matrix}HO_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)$ erhalten.

Rechnet man die obigen Daten mit Abziehung dieses Phosphorsäuregehaltes um, so erhält man folgende Procentgehalte für das angebliche Triamidophenol:

C	14,02
H	2,68
J	75,05

Zahlen, die recht gut mit Lautemann's Formel übereinstimmen.

Das nach Heintzel's Verfahren aus Pikrinsäurelösung und Jodphosphor dargestellte jodwasserstoffsaure Salz ist demnach keine reine Verbindung und nicht, wie Heintzel glaubt, jodwasserstoffsaures Triamidophenol, sondern mit Phosphorsäure verunreinigtes Pikrammoniumjodid. Ich habe zum Ueberfluss diese phosphorsäurehaltigen Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und die so gereinigte Verbindung nach dem Trocknen im Vacuum analysirt.

0,4255 Grm. Substanz gaben 0,2270 Grm. Kohlensäure und 0,1040 Grm. Wasser.

Hieraus berechnen sich folgende Procentgehalte an:

C	14,55
H	2,71

Die Lautemann'sche Formel verlangt:

C	14,20 p.C.
H	2,37 „

Ich hielt es für überflüssig, auch noch eine Jodbestimmung auszuführen, zumal das Material von dieser Darstellung erschöpft war.

Heintzel führt noch die Analyse des Pikrammoniumchlorids an, welches er durch Fällen der Jodverbindung mit starker Salzsäure erhielt und durch Abwaschen mit Salzsäure reinigte.

Lautemann theilte mir in Bezug auf diese Verbindung mündlich mit, er habe dieselbe früher in gleicher Weise dargestellt und analysirt, stets aber so differirende Resultate erhalten, dass er, von der Unreinheit der Verbindung überzeugt, von ihrer weiteren Untersuchung abgestanden sei.

Auch mir wollte es nicht gelingen, nach der Heintzel-schen Methode ein völlig jodfreies Product zu erhalten, indem die qualitative Prüfung die Anwesenheit geringer Jodmengen in dem chlorwasserstoffsauren Salz erkennen liess. Ein Gemenge von etwa 15 Aeq. der chlorwasserstoffsauren und 1 Aeq. der jodwasserstoffsauren Verbindung aber würde bei der Analyse einen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor*) zeigen, welcher annähernd der Formel des Heintzel-schen salzsauren Triamidophenols entspricht.

Es ist daher nicht unmöglich, dass auch diese von Heintzel untersuchte Verbindung nicht rein, sondern ein Gemenge von Pikrammoniumchlorid und Pikrammoniumjodid war.

Die in der Ueberschrift aufgeworfene Frage ist demnach so zu beantworten:

„Bei Einwirkung von Jodphosphor auf concentrirte wässerige Pikrinsäurelösung entsteht nicht jodwasserstoffsaures Triamidophenol, sondern, wie Lautemann richtig beobachtet hat, Pikrammoniumjodid."

Leipzig, 27. Juni 1867.

*) Wenn man das Gemisch von Chlorsilber und Jodsilber bei der Berechnung als Chlorsilber annimmt.

XLV.

Notizen.

1) Ueber Wolfram-Bessemerstahl

giebt Le Guen einige Notizen (Comp. rend. t. **64**, p. 619).

Es gelang ihm, grössere Massen von Wolframstahl nach dem Bessemer'schen Verfahren darzustellen. Es wurden ebenso grosse Massen Metall wie bei dem gewöhnlichen Verfahren ohne Wolfram verarbeitet. 3200 Kilo eines grauen Roheisens mit 400 Kilo Spiegeleisen lieferten nach der Schmelzung und Entkohlung einen sehr guten Stahl. An Stelle des Spiegeleisens wurden nun 400 Kilo eines wolframhaltenden Roheisens verwendet und durch diesen Zusatz ein Stahl erzeugt, der sich gut härten, schmieden und walzen liess und der zu Eisenbahnschienen, Wagenfedern oder Blech verarbeitet, vorzügliche Eigenschaften zeigte. Das wolframhaltige Eisen war nach der früher (dies. Journ. **100**, 447) beschriebenen Methode erhalten worden und enthielt ungefähr 6,4 p.C. Wolfram, so dass auf die ganze Masse vertheilt diese dann 0,7 p.C. Wolfram enthalten haben würde. Aber durch Oxydation beim Schmelzen verringerte sich der Gehalt auf die Hälfte. Der hieraus erzeugte Stahl enthielt nur einige Tausendtheile Wolfram.

Alle Stahlsorten, die nach diesem Verfahren erhalten wurden, hatten viel bessere Beschaffenheit als die ohne Wolfram erhaltenen, und selbst die Eigenschaften des durch Schmelzen in Tiegeln erhaltenen Stahles wurden durch Zusatz von Wolfram noch sehr verbessert.

---

2) Einen sehr harten Anthracit

(in knolligen Stücken, wahrscheinlich aus Brasilien stammend) hat Dumas untersucht (Compt. rend. t. **64**, p. 547). Sämmtliche Stücke dieses Minerals waren von ungewöhnlicher Härte, ritzten sogar Glas und selbst härtere Körper. Das spec. Gew. betrug 1,66, also nahe das des Anthracit.

Die Analyse gab folgendes:

0,200 Grm. hinterliessen 0,008 Grm. Asche.

0,500 Grm. fein geriebene und mit Wasser behandelte Substanz gab 0,021 Grm. Asche.

Die graue Asche war nicht gesintert und ohne Reaction auf rothes Lakmuspapier.

Die Substanz enthielt keinen Stickstoff.

Sie gab beim Verbrennen:

Kohlenstoff .	93,44	93,67
Wasserstoff .	0,56	0,77

Lässt man die Asche unberücksichtigt, so erhält man für die reine Substanz folgende Zahlen:

Kohlenstoff . .	97,6
Wasserstoff . .	0,7
Sauerstoff . .	1,7
	100,0

die der Zusammensetzung des Anthracits nahekommen.

---

3) Einen neuen Kohlenwasserstoff

haben C. Friedel und A. Ladenburg durch Einwirkung von Methylchloracetol auf Zinkaethyl oder Zinkmethyl erhalten. (Compt. rend. t. **63**, p. 1083). Der rectificirte Körper, den man, um ihm die letzten Spuren von Chlor zu entziehen, mit Natrium behandelt hatte, siedet bei 86,87⁰. Die Dampfdichte ist 3,62 was mit der Formel C_7H_{16}, die 3,46 fordert, im Einklang steht. Die Dichtigkeit ist bei 0⁰ 0,7111; bei 20,5⁰ 0,6958.

---

4) Ueber eine besondere Art der Auflösung des Jods bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen

macht Hlasiwetz eine vorläufige Mittheilung in dem Anz. d. Wien. Akad.

Wässerige Lösungen von Resorcin, Orcin und Phloroglucin zeigen die auffallende Eigenschaft, dass sie (besonders beim Erwärmen) beträchtliche Mengen Jod auflösen, ohne sich zu färben.

Unmittelbar um das eingetragene Jod herum bildet sich eine gelbbraune Schichte, die, wie sie sich mit der übrigen Flüssigkeit mischt, in ihr unter Entfärbung verschwindet, etwa so, wie wenn man Jod in verdünnter Kalilauge auflöst.

Man kann die Flüssigkeit kochen, ohne dass eine Spur Joddampf fortgeht; erst wenn ihr Lösungsvermögen überschritten ist, färbt sie sich und es entweicht der Ueberschuss des Jods beim Erhitzen.

Diese Lösungen reagiren fast ganz neutral, und es bildet sich kein oder nur Spuren von Jodwasserstoff. Eine Stärkelösung zeigt kein freies Jod an; ebensowenig färbt sich beim Schütteln damit Schwefelkohlenstoff. Ja man kann sogar den Versuch umkehren und findet, dass eine dunkelviolette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit der Lösung eine der genannten Substanzen total entfärbt wird.

Bereitet man sich eine verdünnte alkoholische Jodlösung von bestimmtem Gehalt und versetzt anderntheils die Lösung einer gewogenen Menge der Substanz mit einigen Tropfen dünner Stärkeabkochung, so kann man mit der ersteren die letztere unter denselben Erscheinungen abtitriren, wie Jod mit schwefliger Säure.

Die dabei erhaltenen Zahlen werden später mitgetheilt werden. Die Concentration der Flüssigkeiten und die Temperatur bedingen Differenzen, die durch eine grössere Versuchsreihe festgestellt werden müssen.

Die Verbindungen, die das Jod mit diesen organischen Substanzen eingeht, sind von der losesten Art.

Selbst beim vorsichtigsten Eindampfen der Flüssigkeiten im luftverdünnten Raum zersetzen sie sich; es krystallisirt allmählich die Substanz unverändert aus, das Jod wird frei und beschlägt die Wände der Glocke.

Doch kann anderestheils, da die Flüssigkeiten nicht die Reaction des freien Jods zeigen, dasselbe nicht in der gewöhnlichen Art gelöst sein.

Der Vorgang, für welchen sich kein vollkommen analoger Fall anführen lässt, hält gewissermassen die Mitte zwischen Lösung und chemischer Verbindung: er scheint eine Molekularaddition von geringster Beständigkeit zu sein.

In einem, wenn auch viel geringeren Grade zeigen die Eigenschaft, das Jod in dieser Weise aufzunehmen, auch die wässerigen Lösungen vieler anderer organischer Substanzen.

5) Mineralwasseranalysen.

Prof. Redtenbacher hat der Wiener Akademie die Resultate von drei Mineralwasser-Analysen vorgelegt, welche in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, u. z.:

I. Chemische Analyse des Sauerbrunnens von Ebriach in Kärnthen (von Herrn H. Allemann).

In 10,000 Theilen sind enthalten:

Schwefelsaures Kali	0,478
Schwefelsaures Natron	0,879
Chlornatrium	0,604
Kohlensaures Natron	32,997
Kohlensaures Lithion	0,087
Kohlensaure Magnesia	6,439
Kohlensaurer Kalk	9,523
Kohlensaures Eisenoxydul	0,260
Thonerde	0,034
Phosphorsaure Thonerde	0,075
Kieselsäure	0,781
Organische Substanz	1,520
Halbgebundene Kohlensäure	21,376
Freie Kohlensäure	17,185
Summe der fixen Bestandtheile	53,729

Dieses Wasser gehört demnach zu den alkalisch-erdigen Säuerlingen, reich an Kohlensäure und von ziemlich starkem Gehalte an Carbonaten des Natrons, Kalks und der Magnesia, dagegen arm an Sulfaten und Chloriden.

II. Chemische Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien (von Herrn Samuel Kónya).

Das Wasser dieser Quelle ist von dem der bisher in meinem Laboratorium untersuchten Badner Quellen nur wenig verschieden, im Allgemeinen enthält es etwas mehr fixe Bestandtheile und Schwefelwasserstoff.

In 10,000 Theilen des Wassers sind gelöst:

Schwefelcalcium	0,019
Schwefelsaures Kali	0,276
Schwefelsaures Natron	5,536
Schwefelsaures Lithion	0,007
Schwefelsaurer Kalk	5,595
Phosphorsaurer Kalk	0,004
Chlorcalcium	1,639
Chlormagnesium	3,031

Kohlensaurer Kalk	1,839
Kohlensaure Magnesia	0,023
Eisenoxyd	0,007
Kieselsäure	0,234
Organische Substanz	0,529
Kohlensäure, halbgebunden	0,821
Kohlensäure, frei	0,402
Schwefelwasserstoff	0,1544
Summe der fixen Bestandtheile	18,739

Die aus der Quelle frei aufsteigenden Gase enthalten in 100 Raumtheilen:

Schwefelwasserstoff	0,20 Vol.
Kohlensäure	3,94 „
Stickstoff	95,86 „

III. Chemische Analyse der Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen (von Herrn Jul. Wolff).

In 10,000 Theilen des Wassers sind enthalten:

Chlorkalium	2,753
Chlornatrium	30,818
Jodnatrium	0,00054
Bromnatrium	0,0399
Kohlensaures Natron	16,827
Kohlensaures Lithion	0,091
Kohlensaurer Kalk	9,705
Kohlensaure Magnesia	5,728
Kieselsäure	0,174
Eisenoxyd	0,036
Thonerde und Phosphorsäure	0,0064
Organische Substanz	0,079
Manganoxydul Cäsiumoxyd Rubidiumoxyd	Spuren
Kohlensäure, halbgebunden	14,315
Kohlensäure, frei	19,982
Summe der fixen Bestandtheile	66,2578

Die aus der Quelle sich entwickelnden Gasblasen bestehen aus reiner Kohlensäure.

Die Quelle von Sztojka ist in ihrer Zusammensetzung ähnlich dem Selters-Wasser, nur enthält sie die Bestandtheile in grösserer Menge.

6) Thalliumglas.

Professor Schrötter hat der Wiener Akademie Proben eines neuen, von Herrn Prof. Lamy in Paris dargestellten Flintglases vorgelegt, das in vieler Hinsicht die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker verdient und die er der Güte des letzteren verdankt. Dieses neue Flintglas ist so zusammengesetzt wie das gewöhnliche, nur enthält es statt Kalium die äquivalente Menge Thallium, und bildet so einen neuen Beleg für die Richtigkeit der zuerst von Lamy ausgesprochenen Ansicht, dass das Thallium seinem chemischen Charakter nach den Alkalimetallen an die Seite zu stellen ist.

Das Thalliumflintglas ist härter und schwerer als das gewöhnliche. Seine Dichte beträgt 4,18 und diese kann bis zu 5,6 steigen, wenn die Menge des Thalliums vermehrt wird; in dem Maasse als diese steigt, nimmt das specifische Gewicht und das Brechungsvermögen zu, die Härte hingegen sowie auch die Unveränderlichkeit an der Luft ab.

Nach Lamy beträgt das Brechungsvermögen des Thalliumflintglases von der Dichte 4,18

für die rothen Strahlen (B) 1,661,
" " gelben " (D) 1,673,
" " violetten " (H) 1,710.

Die Dispersion $N_h - N_b$ beträgt also 0,049, während diese bei einem stark brechenden Flintglas von Fraunhofer nur = 0,037 ist. Dieses bedeutende Farbenzerstreuungsvermögen liess sich auch an dem von Lamy in Paris ausgestellten Prisma und den nach Art der Schmucksteine facettirten Stücken durch das lebhafte Farbenspiel sogleich erkennen.

Die vorgelegten Proben zeigen eine schwach gelbe, etwas in's Grünliche spielende Farbe, welche Lamy dem Umstande zuschreibt, dass er sich des kohlensauren Thalliumoxyds zur Bereitung bediente, bei dessen Zerlegung sich etwas Peroxyd bildet, welches die schwache Färbung bedingt. In der That erhielt er bei Anwendung des schwefelsauren Salzes statt des kohlensauren ein farbloses Glas.

---

7) Zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von ächten

schlägt A. Philipps im Grossherz. Hess. Gwblt. das Eisenchlorid vor. Bringt man etwas Eisenchlorid zu einer Lösung der schwarzen Kirschen oder zu Heidelbeeren, oder zu dem Safte der schwarzen Malven, so färben sich diese Lösungen violett, mit bald mehr röthlicher, bald mehr blauer Nüance und ist diese Reaction sehr empfindlich. Besonders schön zeigt sich dieselbe mit dem Safte der Malvenblüthen, aber auch der Kirschsaft und die mit verdünntem Spiritus ausgezogenen getrockneten Heidelbeeren färben sich sehr intensiv. Es ist diese Reaction in mit solchen Substanzen gefärbtem Wein ebenfalls sehr deutlich und derselbe sehr leicht zu unterscheiden von echtem Rothwein, welcher bei Zusatz von etwas Eisenchlorid sich braunroth färbt; jedoch übt der Säuregehalt des Weines Einfluss auf die Reaction aus, denn von verschiedenen weissen Weinen, die Philipps mit Heidelbeersaft gefärbt hatte, erhielt er mit Eisenchlorid verschiedene Nüancen. Die bläulichgraue Färbung der vom Prof Böttger mit Salzsäure behandelten Schwämme beim Eintauchen in gefärbten Rothwein kann jedenfalls nur Spuren eines Eisengehaltes der Schwämme zu verdanken sein, der durch Salzsäure noch nicht ausgezogen worden war und auch die nach der Methode von Bluhme erhaltene Lösung kann ihre Färbung nur einem Eisengehalt der angewendeten Substanzen zu verdanken haben. Beiläufig bemerkt Philipps noch, dass die blaue Färbung des Mundes beim Genusse schwarzer Kirschen und Heidelbeeren ebenfalls nur vom Eisengehalt des Blutes herrühren kann, die durch die Endosmose hervorgerufen wird.

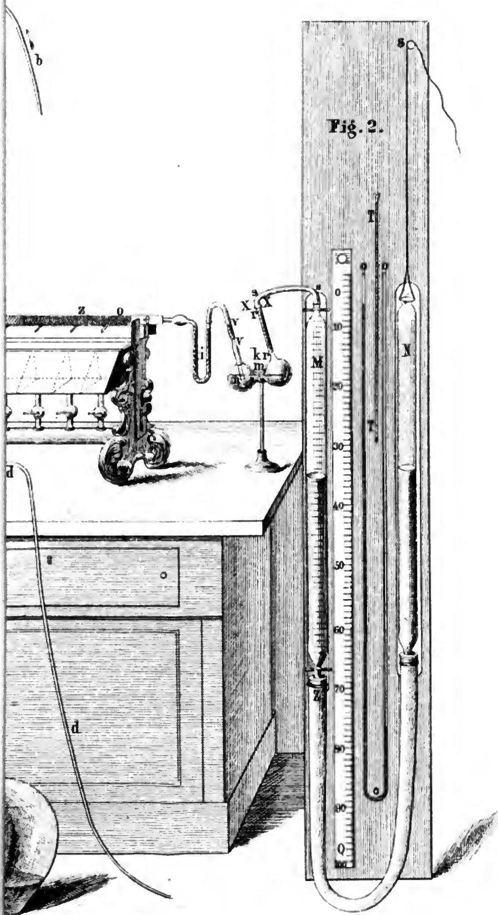


Fig. 2.

XLVI.

Ueber die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft.

Von

C. F. Schönbein.

Die Frage, ob die atmosphärische Luft ausser dem gewöhnlichen — auch noch ozonisirten Sauerstoff als regelmässigen Bestandtheil enthalte, muss nach meinem Ermessen nicht nur den Chemiker, sondern auch den Physiologen und Arzt interessiren, weshalb es wohl am Platze sein dürfte, den Gegenstand in dieser Zeitschrift zur Sprache zu bringen, hauptsächlich desshalb, weil es immer noch nicht an Solchen fehlt, welche die Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre entweder stark bezweifeln oder geradezu in Abrede stellen.

Ich sollte denken, es werde heutigen Tages wohl Niemanden mehr geben, der an der Thatsache zweifelte, dass der gewöhnliche Sauerstoff durch verschiedene Mittel, namentlich durch Elektrisiren, eine wesentliche Veränderung seiner Eigenschaften erleide, so dass er z. B. aus einem geruchlosen — ein eigenthümlich riechendes Gas werde, eingeathmet, die Schleimhäute entzünde und überdiess ein oxydirendes Vermögen erlange, das er in seinem gewöhnlichen Zustande nicht besitzt, z. B. schon in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden, welche Wirksamkeit dem gewöhnlichen Sauerstoff bekanntlich nicht zukommt.

Es ist ferner eine längst bekannte und jetzt wohl von Niemanden mehr bezweifelte Thatsache, dass in der Atmosphäre unablässig bald stärkere bald schwächere elektrische Entladungen stattfinden und da dieselben im gewöhnlichen Sauerstoff nicht Platz greifen können, ohne dass erfahrungsgemäss ein Theil desselben die erwähnte Veränderung erlitte, so kann man nicht umhin, auch anzunehmen, dass in der O-haltigen Luft fortwährend bald mehr bald weniger thätiger Sauerstoff d. h. Ozon auftrete, gerade so, wie dasselbe beim Ausströmen der Elektricität aus den Spitzen einer Elektrisir-

maschine in die umgebende Luft zum Vorschein kommt, wovon schon der sogenannte elektrische Geruch genügendes Zeugniss giebt.

Diese Thatsachen waren es auch, welche mich schon vor vielen Jahren zu dem Schlusse führten, dass das Ozon ein regelmässiger Bestandtheil der Atmosphäre sein und desshalb auch in derselben mancher Oxydationsvorgang Platz greifen müsse, welcher unter sonst gleichen Umständen im gewöhnlichen Sauerstoff nicht stattfindet. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des mit Jodkalium und Stärkekleister behafteten Papieres gegen den ozonisirten Sauerstoff musste bei der Richtigkeit meines Schlusses dasselbe sich bräunen oder im feuchten Zustande sich bläuen, sollte auch nur eine sehr geringe Menge Ozon in der Luft sich befinden, letztere aber hinreichend lang auf das Reagenspapier einwirken. Diese trat in der That auch ein und erfolgte in freier Luft fortwährend, wie diess hundertfältige in allen Welttheilen und auf den verschiedensten Meeren angestellte Beobachtungen ausser Zweifel gestellt haben.

Da jedoch das gleiche Reagenspapier nicht nur durch das Ozon, sondern auch noch durch andere luftige Agentien z. B. durch die Dämpfe der Untersalpetersäure, des Chlors und Broms gebräunt oder gebläuet wird, so wäre es allerdings möglich, dass die Ursache der besagten Färbung in etwas Anderem als in atmosphärischem Ozon läge und eben diese Möglichkeit ist auch der vorgeschützte Grund, weshalb manche Chemiker das Vorhandensein des Ozons in der atmosphärischen Luft bezweifeln oder leugnen, ohne dass dieselben jedoch bis jetzt mit Bestimmtheit anzugeben vermocht hätten, durch welches Agens Jod aus dem Jodkalium in freier Luft abgeschieden würde, an welcher Thatsache doch Niemand mehr zweifeln kann.

Es ist indessen von der Untersalpetersäure (bisweilen auch von der Salpetersäure) als der möglichsten, ja wahrscheinlichsten Ursache der Färbung des Jodkaliumstärkepapieres schon oft die Rede gewesen und in der That wissen wir, dass beim Durchschlagen elektrischer Funken durch atmosphärische Luft ausser dem Ozon auch noch die genannte

Säure zum Vorschein kommt, was schon die unter diesen Umständen auftretenden rothbraunen Dämpfe zeigen, falls der Versuch auf die geeignete Weise angestellt wird. In Folge der in der Atmosphäre stattfindenden elektrischen Entladungen entsteht daher sicherlich auch fortwährend einige Untersalpetersäure und wie klein im Verhältniss zur Grösse des Luftmeeres die Menge der auf diesem Wege gebildeten Säure immerhin sein mag, so könnte dieselbe trotz ihrer Winzigkeit doch auf das der Luft hinreichend lang ausgesetzte Reagenspapier noch eben so gut, als das gleichzeitig und ebenfalls nur spärlich entstehende Ozon eine sichtliche Wirkung hervorbringen. Da nach meinen Versuchen nur äusserst kleine Mengen von NO_4 dem Wasser beigefügt zu werden brauchen, damit Letzteres schon für sich allein den Jodkaliumstärkekleister merklich stark bläue (verdünnte chemisch-reine Salpetersäure thut diess nicht), so sollte man glauben, dass namentlich das aus einem heftigen Gewitter fallende Wasser eine solche Reaction hervorbrächte und dadurch die Anwesenheit freier Untersalpetersäure in der atmosphärischen Luft anzeigte. Es hat vielleicht kein Chemiker das Regen- und insbesondere das Gewitterwasser häufiger untersucht, als ich es gethan, aber nie ist mir noch ein derartiges Wasser vorgekommen, das für sich allein auch nur in einem schwachen Grade den besagten Kleister gebläuet oder das Lakmuspapier geröthet hätte, obwohl ich häufig beobachtete, dass atmosphärisches Wasser unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure diese Bläuung in noch merklicher Weise verursachte. Da in solchem neutralen Wasser auch immer noch Spuren von Ammoniak sich nachweisen liessen, so durfte man schliessen, dass darin kleine Mengen salpetrigsauren Ammoniakes enthalten gewesen seien. Liebig und andere Chemiker haben im Regenwasser salpetersaures Ammoniak aufgefunden und unschwer lässt sich auch das Vorkommen der beiden genannten Salze in atmosphärischem Wasser erklären.

In Folge der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien wird auf der Oberfläche der Erde fortwährend kohlensaures Ammoniak gebildet, welches seiner Flüchtigkeit halber zu einem grossen Theil in die atmosphärische Luft geht und

wird nun unter dem Einflusse elektrischer Entladungen in dieser Atmosphäre Untersalpetersäure gebildet, so setzt sich Letztere beim Zusammentreffen mit Ammoniak in Nitrit und Nitrat um, welche Salze ihrer Löslichkeit wegen im Regenwasser auf die Erde geführt werden.

Aus den angegebenen Gründen kann daher keine freie Untersalpetersäure in der Luft vorhanden sein und da weder das salpetrig- noch salpetersaure Ammoniak für sich allein Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden vermag, so könnte auch die mit den genannten Salzen noch so stark geschwängerte Luft diese Wirkung auf das Jodkalium des ihr ausgesetzten Reagenspapieres nicht hervorbringen. In Fällen ausserordentlich heftiger und häufiger elektrischer Entladungen möchte wohl das Gewitterwasser so viel NO_4 aufnehmen (Mangels an einer hinreichenden Menge vorhandenen Ammoniaks halber), um für sich allein den Jodkaliumkleister bläuen und sauer reagiren zu können, welcher Fall jedoch sehr selten eintreten dürfte.

Mag es sich indessen mit der unter elektrischer Mitwirkung in der Atmosphäre erzeugten Untersalpetersäure verhalten, wie da will, so bringt die freiströmende atmosphärische Luft eine Oxydationswirkung hervor, von welcher gewiss ist, dass sie nicht durch Untersalpetersäure verursacht wird.

Vor einigen Jahren zeigte ich, dass der gewöhnliche Sauerstoff gegen das Thalliumoxydul (TlO) vollkommen gleichgültig sich verhalte, der ozonisirte dagegen dasselbe rasch zu dem braunen Oxyd (TlO_3) oxydire, woher es kommt, dass die mit TlO-Lösung getränkten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft unverweilt sich bräunen. Ich empfahl desshalb damals solches Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon und bemerkte zu gleicher Zeit, dass Letzteres selbst noch das an Kohlensäure gebundene Oxydul in Oxyd überführe, obwohl etwas langsamer als die freie Salzbasis.

Was nun die Einwirkung der Untersalpetersäure auf das TlO-haltige Papier betrifft, so lässt sie dasselbe vollkommen weiss, wie lange man es auch mit ihren Dämpfen in Berührung stehen lässt, was sich eigentlich von selbst versteht, da NO_4 mit TlO in salpetrig- und salpetersaures Thallium-

oxydul sich umsetzt. Wäre also auch noch so viel Untersalpetersäure in der Atmosphäre vorhanden, so würde darin doch das besagte Reagenspapier nicht gebräunt, d. h. kein Thalliumoxyd gebildet werden.

Während TlO - haltige Papierstreifen in verschlossenen, mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas gefüllten Flaschen weiss bleiben, wie lange sie auch darin verweilen mögen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen auch das Jodkaliumstärkepapier sich nicht bräunt oder bläuet, so haben zahlreiche und zu verschiedenen Zeiten von mir angestellte Versuche gezeigt, dass das mit Thalliumoxydul behaftete Papier der Einwirkung freiströmender Luft ausgesetzt, alles Uebrige sonst gleich, bald rascher bald langsamer sich bräunt und vergleichende Versuche haben des Ferneren dargethan, dass die besagte Bräunung gleichen Schritt halte mit der Färbung des gleichzeitig der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Jodkaliumstärkepapiers, wobei ich jedoch nicht unbemerkt lassen darf, dass die Färbung des letztgenannten Reagenspapieres viel früher als diejenige des Thalliumpapieres bemerklich wird, was natürlich seinen Grund in der überaus grossen Tiefe der Färbung der Jodstärke hat. Ist die atmosphärische Luft so beschaffen, dass das ihr ausgesetzte jodkaliumhaltige Stärkepapier schon nach wenigen Stunden beim Befeuchten mit Wasser tiefblau erscheint, so werden TlO-haltige der gleichen Luft ausgesetzte Papierstreifen erst nach 18—24stündiger Lufteinwirkung deutlich gebräunt sein, über welchen Gegenstand ich weiter unten noch einige nähere Angaben zu machen gedenke.

Wenn es nun keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Bläuung des Jodkaliumstärkepapieres von Jod herrührt, welches durch irgend ein in der Luft vorhandenes chemisches Agens aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzt wird, so fragt es sich, woher die Bräunung des Thalliumpapieres komme. Möglicher Weise könnte diese Färbung von kleinen Mengen Schwefelthalliums veranlasst werden, durch zufällig in der Luft vorhandenen Schwefelwasserstoff erzeugt; dass diess jedoch nicht die bräunende Substanz des Papieres sein könne, geht schon aus dem Umstande hervor, dass das Jodkalium-

stärkepapier in der gleichen Luft sich bläuet, durch welche das Thalliumpapier gebräunt wird, was selbstverständlich bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff nicht geschehen könnte. Ueberdiess haben vergleichende Versuche gezeigt, dass mit einer Bleisalzlösung getränkte Papierstreifen da vollkommen weiss bleiben, wo das TlO-haltige Papier sich bräunt. Von Schwefelthallium, als der Ursache der besagten Färbung, kann daher schon der angeführten Gründe halber nicht die Rede sein; es liegen aber auch noch Thatsachen positiver Art vor, welche nicht an TlS denken lassen und aus denen überdiess mit Sicherheit die chemische Natur der bräunenden Materie erkannt wird.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass das braune Thalliumoxyd die Guajaktinctur sofort bläue und unter Entbindung von Sauerstoffgas durch Wasserstoffsuperoxyd zu Oxydul reducirt, d. h. entfärbt werde, weshalb auch durch TlO_3 gebräunte Papierstreifen in HO_2 unter Gasentbindung ziemlich rasch sich ausbleichen. Eben so ist von mir angegeben worden, dass unter der Mitwirkung verdünnter Schwefelsäure u. s. w. der Jodkaliumkleister durch das Thalliumoxyd sofort tief gebläuet werde. Wie sich nun die durch ozonisirten Sauerstoff gebräunten TlO-haltigen Papierstreifen, welche ihre Färbung unstreitig dem Thalliumoxyd verdanken, sich verhalten, so genau auch die gleichen Streifen, welche durch die frei strömende atmosphärische Luft gebräunt worden: sie färben sich beim Benetzen mit frischer Guajaktinctur sofort blau, werden unter sichtlicher Gasentwickelung durch das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch gebleicht und bläuen unverweilt den angesäuerten Jodkaliumkleister, welches Gesammtverhalten nach meinem Ermessen keinen Zweifel darüber walten lässt, dass die durch die Luft bewirkte Bräunung von Thalliumoxyd herrühre. Da nun der gewöhnliche Sauerstoff das Thalliumoxydul nicht in Oxyd überzuführen vermag, so muss irgend ein anderes, oxydirendes Agens in der Atmosphäre vorhanden sein, durch welches diese Wirkung hervorgebracht wird und da erwähntermassen die beiden Vorgänge: Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium und Ueberführung des Thalliumoxyduls in das braune Oxyd miteinander Hand

in Hand gehen, so ist mehr als nur wahrscheinlich, dass die beiden erwähnten Wirkungen auch durch die gleiche Ursache hervorgebracht werden.

In Betracht nun, dass die Untersalpetersäure das Thalliumoxydul nicht in das Oxyd zu verwandeln vermag, so wird auch die Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers d. h. die Jodausscheidung nicht durch die genannte Säure bewirkt werden, weshalb als mögliche Ursache der fraglichen Wirkungen nur noch das Chlor und das Brom übrig bleiben, welche Substanzen bekanntlich das Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und das TlO-haltige zu bräunen vermögen.

Abgesehen davon, dass sich nicht einsehen lässt, wie freies Chlor oder Brom, welche Körper auf der Erde niemals anders als im gebundenen Zustand angetroffen werden, in die atmosphärische Luft gelangen sollte, so liegt meines Wissens auch keine einzige Thatsache vor, die nur entfernt auf die Anwesenheit der genannten Materien in der Atmosphäre hindeutete, weshalb auch noch Niemand im Ernst eine solche Vermuthung ausgesprochen haben dürfte. Es wird daher auch kaum einen Chemiker geben, der die in der freien Luft erfolgende Färbung der besprochenen Reagenspapiere als Beweis dafür geltend zu machen suchte, dass freies Chlor oder Brom einen regelmässigen Bestandtheil der Atmosphäre bilde.

Wüsste man auch noch Nichts von der Zustandsveränderung, welche der gewöhnliche Sauerstoff durch elektrische Entladungen erleidet, wäre überhaupt das Ozon noch eine völlig unbekannte Sache, so würde man doch die durch die Luft auf das Jodkalium und Thalliumoxydul hervorgebrachten Oxydationswirkungen viel eher einem noch unbekannten, der Atmosphäre beigemengten sauerstoffhaltigen Agens als freiem Chlor oder Brom zuzuschreiben geneigt sein.

In dieser Unwissenheit befinden wir uns aber heute nicht mehr, da wohl bekannt ist, dass die chemische Wirksamkeit des gewöhnlichen Sauerstoffs, ohne dass demselben etwas Stoffliches gegeben oder entzogen zu werden brauchte, durch Elektrisiren und andere Mittel so gesteigert werden kann, dass er schon in der Kälte nicht nur das Jodkalium unter

Ausscheidung von Jod zerlegen und das Thalliumoxydul in Oxyd überzuführen, sondern auch noch viele andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, welche der gewöhnliche Sauerstoff als solcher nicht verursachen kann.

Dieser so oder anders thätig gewordene Sauerstoff ist nun eben Das, was ich seines Geruches halber Ozon genannt habe und wer nun nicht in Abrede stellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einfluss ozonisirt werde und wer ferner zugiebt, dass in der O-haltigen Atmosphäre fortwährend elektrische Entladungen stattfinden, der sollte, wie ich meine, auch zugestehen müssen, dass in dieser Atmosphäre ohne Unterlass Ozon auftrete, selbstverständlich mit allen Eigenschaften begabt, welche dem künstlich erzeugten Ozon zukommen, folglich auch mit dem Vermögen, Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden und das Thalliumoxydul in Oxyd zu verwandeln.

Unter solchen thatsächlichen Umständen hiesse es nach meinem Dafürhalten Nächstliegendes aus weitester Ferne herholen, wollte man die erwähnten Oxydationserscheinungen von der Anwesenheit freien Chlors oder Broms in der atmosphärischen Luft herleiten. Wer freilich zureichende Gründe zu haben glaubt, die Existenz des Ozons und Alles, was damit zusammenhängt, in Abrede zu stellen, der mag immerhin die genannten Salzbildner frei in der Atmosphäre sich befinden lassen und Unwahrscheinlichstes für das Wahrscheinlichste halten.

Was mich betrifft, so betrachte ich das beständige Vorhandensein kleiner Mengen ozonisirten Sauerstoffs in der Luft nicht nur als eine aus theoretischen Gründen mit Nothwendigkeit folgende — sondern auch als eine solche Thatsache, welche durch Versuche eben so sicher ermittelt ist, als z. B. der Kohlensäure- und Wassergehalt der Atmosphäre.

Wenn aber das Ozon ein regelmässiger Bestandtheil dieser Atmosphäre ist, so muss dasselbe auch seines eminent oxydirenden Vermögens halber zunächst auf alle von der Oberfläche der Erde aus in die Luft tretenden gas- oder dampfförmigen Substanzen oxydirbarer Art chemisch verändernd einwirken. Bekannt ist nun, dass während der Fäulniss

organischer, namentlich stickstoffhaltiger Materien, übelriechende Stoffe in die Luft gehen, deren chemische Natur wir zwar noch wenig kennen, von denen wir aber doch wissen, dass sie durch kräftig oxydirende Agentien: Permanganate, Hypochlorite u. s. w. sofort zerstört werden. Nach meinen Versuchen kommt in einem hohen Grade diese Wirksamkeit auch dem künstlich erzeugten Ozon zu, weshalb ich dem atmosphärischen schon längst die Rolle beimesse, die erwähnten miasmatischen Materien in der Luft zu zerstören.

In wie weit die gasförmigen Erzeugnisse der Fäulniss organischer Substanzen nachtheilig auf die Gesundheit einwirken, darüber wissen wir mit Sicherheit noch sehr wenig zu sagen, als gewiss darf aber jedenfalls gelten, dass die reine Luft zum Athmen besser tauge, als eine mit den besagten Miasmen beladene Atmosphäre, weshalb man wohl annehmen darf, dass das atmosphärische Ozon schon in dieser Beziehung zur Reinhaltung der Luft diene.

Möglicher Weise könnten aber auch durch das gleiche Ozon kleine in der Atmosphäre schwebende Organismen ihres oxydirbaren Materiales halber zerstört werden, was um so leichter geschehen dürfte, als nach meinen Versuchen schon verhältnissmässig grosse Thiere wie z. B. Mäuse durch winzige Mengen eingeathmeten Ozons getödtet werden. Da in neuerer Zeit die Ansicht Raum zu gewinnen scheint, dass die Ursache mancher Krankheiten in kleinen Organismen zu suchen sei und die Letzteren auch durch das Vehikel der eingeathmeten Luft in den Körper eingeführt werden könnten, so würde unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Vermuthung es sicherlich nicht ganz gleichgültig sein, ob die Atmosphäre bald ärmer bald reicher an Ozon wäre, weil im letzteren Falle es sich denken liesse, dass die irgendwie in die Luft geführten krankmachenden Organismen eher als im ersteren Falle getödtet werden könnten *). Es dürfte daher das atmosphärische

*) Einer meiner früheren Zuhörer Herr Scharr aus Bern theilte mir unlängst die für mich nicht uninteressante Notiz mit, dass nach seinen Beobachtungen die Infusorien selbst durch sehr stark verdünnte wässerige Lösungen ozonidischer Substanzen, z. B. der übermangan- und unterchlorigsauren Salze augenblicklich getödtet würden und zwar,

Ozon auch in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Physiologen und Aerzte verdienen.

Eben so liegt es nicht ausserhalb des Bereiches der Wahrscheinlichkeit, dass das atmosphärische Ozon auf den thierischen — namentlich menschlichen Organismus gewisse physiologische Wirkungen unmittelbar hervorbrächte, falls dasselbe verhältnissmässig reichlich in der Luft vorhanden wäre; denn wenn erfahrungsgemäss durch das Einathmen an und für sich sehr kleiner Mengen künstlich erzeugten Ozons die Schleimhäute gereizt und entzündet werden, so könnte auch die längere Zeit eingeathmete ozonreiche Luft die gleiche Wirkung hervorbringen, welche Vermuthung ich schon vor Jahren ausgesprochen habe.

Noch liessen sich andere als die erwähnten Beziehungen des atmosphärischen Ozons zum thierischen Organismus denken, über welche Möglichkeiten ich mich als Laie jedoch nicht weiter äussern will, es den Männern vom Fach überlassend, diese muthmasslichen Verhältnisse als wirklich bestehende zu ermitteln; denn bei der Abfassung der voranstehenden Abhandlung war es mir hauptsächlich darum zu thun, durch die Darlegung einfacher thatsächlicher Gründe die Aerzte und Physiologen zu überzeugen, dass es wirklich ein atmosphärisches Ozon gebe und die darüber geäusserten Zweifel völlig unbegründet seien.

Um schliesslich noch einmal auf die verschiedenen Grade der Empfindlichkeit beider besprochener Reagenspapiere gegen das Ozon zurückzukommen, bemerke ich zunächst, dass in dieser Beziehung das mit Jodkalium und Stärkekleister behaftete Papier das thalliumoxydulhaltige bei Weitem übertrifft und desshalb das Erstere dem Letzteren unbedingt vor-

---

wie der Beobachter dieser Thatsache wohl mit Recht vermuthet, in Folge der oxydirenden Einwirkung des in den genannten Verbindungen enthaltenen thätigen Sauerstoffes auf das albuminöse Material dieser Thierchen. Ich selbst habe über die erwähnte Wirkungsweise der besagten Ozonide noch keine Versuche angestellt, eben so wenig als über das Verhalten des freien Ozons zu den genannten Organismen, obwohl sie verdienten die Einen wiederholt, die Andern ausgeführt zu werden.

zuziehen ist, wenn noch sehr kleine Mengen Ozon nachgewiesen werden sollen.

Nach meinen früheren Versuchen zeigt atmosphärische Luft, etwa ein Halbmilliontel ozonisirten Sauerstoffs enthaltend, eben noch einen wahrnehmbaren Geruch und werden in dieselbe eingeführte feuchte Streifen Jodkaliumstärkepapier im Laufe einiger Minuten deutlichst gebläuet, während in der gleichen Luft TlO-haltiges Papier viel länger verweilen muss, um noch wahrnehmbar gebräunt zu werden. Da die atmosphärische Luft, auch wenn sie das ihr ausgesetzte jodkaliumhaltige Stärkepapier schon in wenigen Stunden zu bläuen vermag, für die Nase noch völlig geruchlos ist, so kann selbstverständlich dieselbe nicht einmal ein Halbmilliontel Ozon enthalten, woraus folgt, dass das Thalliumpapier dieser Luft viel länger ausgesetzt sein muss, bis es anfängt bräunlich zu erscheinen, als das erst genannte Reagenspapier, bis es sichtlich gebläuet ist.

Meinen Beobachtungen gemäss zeigt sich bisweilen und namentlich bei starken Schneefällen die atmosphärische Luft so ozonreich, dass das ihr nur eine halbe Stunde ausgesetzte Jodkaliumpapier beim Befeuchten mit Wasser schon tiefblau erscheint. Einen solchen Schneefall (anderwärts von Blitz und Donner begleitet) und ozonreiche Atmosphäre hatten wir am 6. Januar dieses Jahres in Basel, an welchem Tage die der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Thalliumpapierstreifen nach sechs Stunden zwar eine noch sehr schwache, doch aber schon deutliche Bräunung zeigten und beim Benetzen mit Guajaktinctur ziemlich stark sich bläueten, zum Beweis, dass sie Thalliumoxyd enthielten. Es ist diess die rascheste Bräunung des besagten Reagenspapieres, welche ich bis jetzt noch beobachtet habe, denn unter den gewöhnlichern meteorologischen Umständen muss das Papier 24 Stunden und sehr häufig noch viel länger der freien Luft ausgesetzt bleiben, bevor an ihm eine Bräunung sich wahrnehmen lässt. Ich will jedoch nicht unerwähnt lassen, dass das der Luft ausgesetzte Thalliumpapier für das Auge noch völlig weiss erscheinen und doch schon so viel Thalliumoxyd enthalten kann, um sich beim Benetzen mit Guajaktinctur deut-

lichst zu bläuen, wesshalb bei Anwendung dieses Mittels die Einwirkung des atmosphärischen Ozons auf das Thalliumpapier noch vor dessen sichtlicher Bräunung sich erkennen lässt.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die Empfindlichkeit des letztgenannten Reagenspapieres ungleich geringer *) als diejenige des Jodkaliumpapieres ist, wesshalb das Letztere als ozonoskopisches Mittel auch entschieden den Vorzug vor dem Thalliumpapier verdient, namentlich wenn es sich darum handelt, die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft darzuthun und zwar darf dasselbe zu diesem Zwecke um so eher angewendet werden, als man der oben angeführten Gründe halber mit voller Sicherheit annehmen kann, dass die in der freien Luft stattfindende Bläuung des fraglichen Reagenspapieres mit Untersalpetersäure u. s. w. nichts zu thun habe und allein durch atmosphärisches Ozon verursacht werde.

Aus mehr als einem Grunde wäre es sicherlich äusserst wünschenswerth ein Mittel zu besitzen, mit Hülfe dessen die Menge des jeweiligen Ozongehaltes der atmosphärischen Luft sicher und bequem bestimmt werden könnte; aber eine solche Forderung lässt sich leichter stellen als erfüllen, wovon der Grund ganz einfach in den äusserst geringen Mengen Ozon liegt, welche selbst in der reichlichst damit geschwängerten Atmosphäre sich vorfinden und die wohl selten ein Milliontel derselben betragen dürften. Sollte späterhin ein solches analytisches Verfahren aufgefunden werden, so wird es kaum ein anderes als ein volumetrisches sein können, zu welchem vor Allem eine ozongierige Materie erforderlich ist, die durch ihre Oxydation entweder ge- oder entfärbt wird. Bis wir eine solche Methode besitzen, werden wir uns daher wohl mit dem Jodkaliumstärkepapier als Ozonoskop begnügen müssen,

*) Es dürfte hier noch die Bemerkung am Platze sein, dass das TlO-haltige Papier gegen atmosphärisches Ozon merklich empfindlicher sein würde, wenn die Kohlensäure der Luft das im Papier enthaltene Thalliumoxydul nicht in Carbonat verwandelte, welches erwähntermaassen durch das Ozon langsamer als die freie Basis zu TlO_3 oxydirt wird.

das uns wenigstens im Allgemeinen von dem jeweiligen Mehr- oder Mindergehalt der Atmosphäre an Ozon Kunde zu geben vermag.

XLVII.

Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Von

Fritzsche.

(Im Ausz. a. d. Bullet. de l'acad. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Obgleich in den Handbüchern mehrere feste Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers aufgeführt sind, so besitzen wir doch noch von keinem derselben eine den Anforderungen der Wissenschaft genügende Aufzählung solcher Eigenschaften, welche für ihn allein charakteristisch sind; in der Auffindung solcher Charaktere aber, und in der Darstellung der Körper in reinem Zustande liegt die ganze Schwierigkeit ihrer Untersuchung. Diese Schwierigkeit hat schon Laurent kennen gelernt, als er im Jahre 1837 unter dem Namen *Pyren* einen neuen Kohlenwasserstoff beschrieb, und in dieser Schwierigkeit liegt der Grund davon, dass wir seit Laurent in der Kenntniss dieser Körper, welche in den Leuchtgasfabriken täglich in grossen Mengen erzeugt werden, fast keine Fortschritte gemacht haben. Einen Beweis, wie schwierig die Aufgabe ist, hat noch im Jahre 1862 Professor Anderson in Glasgow durch seine Abhandlung über das Anthracen geliefert, indem die von ihm gegebene Charakteristik dieses Körpers durchaus nicht als genügend anerkannt werden kann, und keine hinreichenden Beweise für die Reinheit des von ihm untersuchten Körpers beigebracht sind. Auch dass Anderson den Körper $C_{28}H_{10}$ für das Anthracen von Dumas und Laurent erklärt, erscheint nicht hinreichend gerechtfertigt, denn für dieses letztere wird von den Entdeckern der Schmelzpunkt zu + 180° C. angegeben, während der Körper $C_{28}H_{10}$ nach Anderson bei + 213° C. (416° Fahr.)

und nach meiner fünf Jahre früher gemachten Angabe ungefähr bei + 210° C. schmilzt. Es drängt sich daher unwillkürlich die Frage auf, warum Anderson nicht nach einem anderen, jenen niedrigeren Schmelzpunkt zeigenden Körper gesucht und für diesen den Namen Anthracen reservirt hat, denn dass der Körper $C_{28}H_{10}$ von anderen, einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzenden begleitet ist, davon überzeugt man sich beim Arbeiten mit diesen Körpern sehr bald. Als ich bereits im Jahre 1857 die Formel $C_{28}H_{10}$ für den von Anderson später Anthracen genannten Körper aus seiner Verbindung mit Pikrinsäure ableitete und feststellte, habe ich ihn absichtlich mit keinem Namen belegt, weil ich damals schon der noch heute gehegten Meinung war, dass, bevor man an die Nomenclatur dieser Körper gehen könne, man sie erst alle genau kennen gelernt haben müsse, und dass die mangelhafte Beschreibung eines derselben ohne vergleichende Zusammenstellung seiner Charaktere mit denen anderer ihm nahestehender Körper unsere Kenntniss wenig oder gar nicht fördere. Ich habe auch 1858 bei meinem flüchtigen Besuche in Glasgow weder den von mir beschriebenen Körper, noch den von Anderson dargestellten für identisch mit dem Anthracen von Dumas und Laurent erklärt; von der Identität unserer Körper mit diesem letzteren war damals überhaupt nicht die Rede und ich constatirte nur in Anderson's Laboratorium die Verbindbarkeit seines Körpers mit Pikrinsäure, ohne daraus auf seine Identität mit dem in meiner analysirten Verbindung enthaltenen Körper $C_{28}H_{10}$ einen Schluss zu ziehen.

Der Körper $C_{28}H_{10}$ ist der am leichtesten rein zu erhaltende Bestandtheil der festen Masse, welche das Material zu meinen Untersuchungen bildete, und seine Darstellung in vollkommen reinem Zustande ist mir vollständig gelungen. Von ihm kann ich daher schon jetzt eine genaue Charakteristik geben, und wenn ich ihr auch noch keine erschöpfende Vergleichung mit den ihn begleitenden Körpern an die Seite stellen kann, so bin ich doch wenigstens im Stande, für diese eine oder die andere charakteristische Reaction anzugeben, welche ihre Unterscheidung untereinander möglich macht.

Der Körper $C_{28}H_{10}$ krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln gewöhnlich in dünnen Blättern, welche aber niemals gewunden sind, sondern vielmehr stets eine bestimmte Krystallform haben. Am schönsten und leichtesten kann man diese Form erkennen, wenn man eine kleine Menge des Körpers auf einer Glasplatte mit einem oder einigen Tropfen Aether übergiesst; es bleibt dann beim Verdunsten des Aethers ein Fleck auf der Glasplatte zurück, welcher dem unbewaffneten Auge durchsichtig erscheint, durch das Mikroskop betrachtet aber sich vollkommen krystallinisch erweist und namentlich an den Rändern gutausgebildete sechsseitige Tafeln erkennen lässt. Die Durchsichtigkeit dieses Fleckes und seine krystallinische Beschaffenheit sind ein Hauptunterscheidungszeichen unseres Körpers von einem anderen ihm nahestehenden, welcher leichtlöslicher in Aether ist und bei gleicher Behandlung einen weniger durchsichtigen, nicht krystallinischen Wulst am Rande bildet. Gemenge der beiden Körper, welche in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, geben einen weissen, vollkommen undurchsichtigen Wulst am Rande, und der Körper $C_{28}H_{10}$ ist daher nur dann als rein zu betrachten, wenn er das beschriebene Verhalten deutlich zeigt.

Beim Erkalten alkoholischer Lösungen scheidet sich der reine Körper $C_{28}H_{10}$ immer in flachen, blattartigen Tafeln aus, welche gewöhnlich eine deutliche Krystallform zeigen, und zwar entweder sechsseitige oder auch vierseitige rhombische Tafeln bilden, welche sich an die Wände des Gefässes ansetzen; der andere Körper dagegen scheidet sich in gewundenen, in der Flüssigkeit schwebenden und sie als sehr voluminöses Haufwerk fast ganz erfüllenden Blättern aus, welche beim Sammeln auf einem Filter sehr zusammensinken und eine lose zusammenhängende Masse bilden. Gemenge der beiden Körper zeigen immer dieses letztere Verhalten und schon bei der Betrachtung durch die Loupe erkennt man gewöhnlich, dass die in der Flüssigkeit schwimmenden Blätter keine gleichförmige Beschaffenheit besitzen, sondern dass auf grösseren, gewundenen, dünnen durchsichtigen Blättern Gruppen von kleinen, weniger durchsichtigen Krystallen aufsitzen. Durch das Mikroskop betrachtet, findet man oft die

grossen Blätter sehr zierlich fransenartig mit solchen kleinen Krystallen garnirt.

Ist der Körper $C_{28}H_{10}$ noch durch kleine Mengen von Chrysogen gelbgefärbt, was seiner Krystallisationsfähigkeit keinen Eintrag thut, so kann man ihn durch langsames Erkalten grosser Mengen alkoholischer Lösungen in bestimmbaren Krystallen erhalten, welche dem monoklinoëdrischen System angehören.

Grössere Krystalle des Körpers $C_{28}H_{10}$ erhielt ich auch zuweilen beim allmählichen, freiwilligen Verdampfen seiner Lösung in Steinkohlenöl in Gefässen mit hohen Wänden, allein dann waren die Flächen und Kanten gewöhnlich abgerundet und die Krystalle hatten eine mehr oder weniger linsenartige Form, welche sie zu Messungen nicht geeignet machte.

Der Körper $C_{28}H_{10}$ ist zwar in reinem Zustande vollkommen farblos, zeigt aber ein ausgezeichnetes Farbenspiel. Um die ihm gewöhnlich hartnäckig anhängende, von einem Chrysogengehalte herrührende, gelbe oder gelbliche Färbung zu entfernen, löst man ihn am besten in Steinkohlenöl auf, und setzt die heisse Lösung dem directen Sonnenlichte aus, wodurch sie je nach der Intensität des letzteren mehr oder weniger schnell gebleicht wird. Beim Erkalten solcher Lösungen scheidet sich nun der reine Körper in grossen Blättern ab, welche im reflectirten Lichte eine prachtvoll violettblaue Färbung, im durchfallenden Lichte dagegen eine schwach gelbliche Färbung zeigen. Besonders schön sieht man diese blaue Farbenerscheinung, wenn man die Blätter in einem Kolben mit nur wenig Steinkohlenöl übergiesst und darauf durch Umschütteln an den Wänden des Kolbens vertheilt; auch wenn man auf den Wänden eines Gefässes eine dünne Schicht des Körpers durch Ausbreiten geringer Mengen von Lösungen des Körpers in Aether bildet, zeigt die ganze Fläche diese Farbenerscheinung, und auch an trockenen Krystallen ist sie, obgleich in geringerem Grade, zu bemerken. Sie ist jedoch nicht nur diesem Körper allein eigenthümlich, sondern findet sich auch noch bei anderen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers.

Gegen das Licht zeigt der Körper $C_{28}H_{10}$ ein sehr merkwürdiges Verhalten. Setzt man eine in der Kälte gesättigte Lösung desselben dem directen Sonnenlichte aus, so beginnt in derselben sehr bald die Ausscheidung von mikroskopischen Krystallen, deren Form je nach dem Lösungsmittel verschieden erscheint. Aus der Lösung in Steinkohlenöl erhält man sechsseitige Tafeln, bei denen zwei Seitenkanten eine viel grössere Ausdehnung besitzen, so dass die Krystalle als flache Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung erscheinen; aus alkoholischer Lösung aber scheiden sich stets blattartige, vierseitige rhombische Tafeln aus, auf denen gewöhnlich gut ausgebildete kleinere kompacte Krystalle aufsitzen. Beide Arten von Krystallen haben unter sich gleiche, aber ganz andere Eigenschaften als der Körper, aus dem sie entstanden sind. Sie sind fast unlöslich in allen Lösungsmitteln und verhalten sich gänzlich indifferent. Schmilzt man sie jedoch, wozu eine höhere Temperatur erfordert wird, als der Schmelzpunkt des Körpers $C_{28}H_{10}$, so verwandeln sie sich wiederum vollständig in diesen Körper. Aber auch diese Eigenschaft kommt dem Körper $C_{28}H_{10}$ nicht allein zu, sondern der schon erwähnte, ihm nahestehende Körper zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, nur scheidet sich bei ihm der Parakörper bei seiner Bildung nicht in deutlichen Krystallen aus, sondern bildet verworrene, blattartige Massen, welche die der Sonne zugekehrte Seite des Gefässes mit einer opaken Kruste bedecken. Zwar setzen sich auch die Krystalle des ersteren Parakörpers vorzugsweise an die Wände des Gefässes an, allein durch ihre schon durch die Loupe deutlich erkennbare Krystallisation gewinnt das Ganze ein anderes Ansehen. Man kann jedoch auch den zweiten Parakörper in deutlich ausgebildeten, freilich nur höchst kleinen, mikroskopischen Krystallen erhalten, wenn man ihn mit starkem Alkohol kocht und die kochendfiltrirte Lösung langsam erkalten lässt, wobei er sich in flitterartigen, aus vierseitigen rhombischen Blättchen bestehenden Krystallen, freilich nur in sehr geringer Menge, ausscheidet.

Für die Darstellung des Körpers $C_{28}H_{10}$ in reinem Zustande kann ich bis jetzt nur ein Verfahren angeben, welches

darin besteht, das Rohproduct in Steinkohlenöl zu lösen und das, was sich dabei zuerst ausscheidet, immer wieder von Neuem aufzulösen, bis man endlich die oben angeführten Krystallisationserscheinungen erhält. Dabei muss man, nachdem das Sonnenlicht einmal die gelbe Farbe gebleicht hat, eine weitere Aussetzung der Lösungen an dasselbe vermeiden, weil man sonst immer eine Einmengung des Parakörpers erhält. Bei diesem Verfahren scheidet sich immer zuerst ein schwerer schmelzbares Produkt aus, während leichter schmelzbare Körper in der Lösung zurückbleiben, aus welcher man durch theilweise Abdestillation des Lösungsmittels nach und nach Körper von verschiedenen Schmelzpunkten erhält. Zuletzt wird man gut thun, den Körper $C_{28}H_{10}$ noch mit einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol auszukochen, um eine mögliche Beimengung eines Körpers von noch viel höherem Schmelzpunkte zu entfernen, welcher in einer solchen Lösung sehr viel löslicher ist und dessen Verbindung mit Pikrinsäure schon durch Hülfe von Alkohol erhalten werden kann, während bei dem Körper $C_{28}H_{10}$ diess nur durch Steinkohlenöl gelingt.

Den Schmelzpunkt des reinen Körpers $C_{28}H_{10}$ habe ich nie höher als $+ 207^0$ C. gefunden, doch kann ich diese Zahl nicht als eine absolute, sondern nur als eine relative bezeichnen. Alle Bestimmungen von Schmelzpunkten habe ich, wegen der Schwierigkeit, für so schwerschmelzbare Körper überhaupt absolute Zahlen zu finden, so ausgeführt, dass in einer Probirröhre soviel des zu untersuchenden Körpers geschmolzen wurde, dass er eine ungefähr einen Zoll hohe Schicht bildete, und an einem von Geissler in Bonn angefertigten Thermometer der Punkt beobachtet wurde, bei welchem das Quecksilber während der Erstarrung einige Zeit verweilte.

Von ganz besonderem Interesse ist das Verhalten des Körpers $C_{28}H_{10}$ gegen Salpetersäure. Da mir vorläufige Versuche gezeigt hatten, wie unvortheilhaft es sei, den Körper direct mit Salpetersäure zu übergiessen, und damit, wie es Anderson gethan hat, tagelang zu kochen, und da mir das Mikroskop zeigte, wie eingreifend Salpetersäure schon kalt

auf unsern Körper einwirkt, indem dabei verschiedenartige Producte auftreten, so suchte ich nach einem Verdünnungsmittel für die Salpetersäure, welches zugleich als Auflösungsmittel des Kohlenwasserstoffs dienen könne, und habe ein solches in der krystallisirenden Essigsäure gefunden. Rührt man den zu Pulver zerriebenen Körper mit Essigsäure zu einem dünnen Breie an und setzt nun tropfenweise Salpetersäure, z. B. von 1,4 sp. G. hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit unter Auflösung des Kohlenwasserstoffs bald gelb, und wenn man alle Erhitzung vermeidet, so löst sich allmählich alles ohne alle Entwickelung rother Dämpfe zu einer tiefgelben, klaren Flüssigkeit auf, welche höchstens durch etwas ungelöst bleibenden Parakörper getrübt ist, von dem sie durch Filtriren befreit werden kann. Durch Wasser wird aus dieser Flüssigkeit ein gelber, harzartiger Körper gefällt, über den ich in der Folge weiteres zu berichten mir vorbehalte. Ueberlässt man die gelbe Auflösung der Ruhe, so stellt sich nach einiger Zeit eine ganz allmähliche Gasentwicklung ein und es beginnt eine Ausscheidung fester, krystallinischer Producte, welche entweder nach und nach die ganze Wand des Gefässes mit einer dicken, harten Kruste bedecken, oder auch in der Flüssigkeit schwebende krystallinische Gebilde darstellen. Diese Ausscheidungen enthalten verschiedene Producte, auf welche ich später zurückzukommen mir vorbehalte.

Erhitzt man die gelbe Auflösung, so beginnt schon bei + 50 bis 60° C. eine Entwickelung rother Dämpfe und es findet bald eine Ausscheidung krystallinischer Producte statt; je nachdem man nun längere oder kürzere Zeit, und stärker oder weniger stark erhitzt, erhält man verschiedenartige Producte, von welchen ich hier die drei wichtigsten anführen will.

1) Ein farbloser, in mehr als eine Linie grossen schön ausgebildeten Krystallen auftretender Körper, dessen Krystallform bereits von Hrn. v. Kokscharoff als dem monoklinoëdrischen Systeme angehörig erkannt und genau bestimmt worden ist. Er ist in Alkohol und Benzol ohne Zersetzung löslich, und kann namentlich aus letzterem durch Umkrystallisiren in grossen Krystallen erhalten werden; bei anhaltendem Kochen mit Essigsäure aber entwickeln sich rothe

Dämpfe und eine eingreifende Zersetzung findet statt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Basen wird ein gelber, nadelförmiger Körper gefällt, welcher mit Pikrinsäure eine Verbindung eingeht; es wird dabei kein andres Product gebildet, da man aber von dem nadelförmigen Körper sehr viel weniger erhält, als man Substanz angewendet hat, so ist er wahrscheinlich durch einfache Wegnahme einer Oxydationsstufe des Stickstoffs aus ihr entstanden.

2) Ein in grossen, farblosen Prismen krystallisirender Körper, welcher sich vorzüglich dadurch auszeichnet, dass seine alkoholische Lösung durch Alkalien eine tief orangerothe Farbe annimmt, welche durch die Bildung einer Säure bedingt wird, deren Kaliumsalz in tief orangerothen Nadeln krystallisirt. Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung des Körpers in Benzol, so bildet sich ein copiöser, dunkelrother, amorpher Niederschlag.

3) Ein Körper, welcher sich in geringer Menge in den Krystallisationen vorfindet, welche bei gewöhnlicher Temperatur aus der gelben Lösung sich absetzen, aber auch beim Erhitzen und Kochen dieser Lösung sich bildet. Ihm kommt die ausgezeichnete und höchst bemerkenswerthe Eigenschaft zu, sowohl mit fast allen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers als auch mit dem Reten und Idrialin höchst charakteristische Verbindungen einzugehen. Leider ist es mir bis jetzt weder gelungen diesen Körper in vollkommen reinem Zustande, noch auch grössere, zur Untersuchung hinreichende Mengen davon zu erhalten, und ich muss mich daher auf die Aufzählung seiner Reactionen beschränken, welche für die festen Kohlenwasserstoffe eben so charakteristisch sind, wie die des Schwefelwasserstoffs für die Metalle.

Der sich im Allgemeinen sehr indifferent verhaltende Körper ist eine in allen Lösungsmitteln schwerlösliche, zwar krystallinische, aber bis jetzt nur in undeutlichen mikroskopischen Krystallen erhaltene Substanz von bräunlicher Farbe. Das beste Lösungsmittel ist Benzol, und diese Lösung, welche das unschätzbare Reactif für die festen Kohlenwasserstoffe bildet, wird durch Alkohol fast vollständig gefällt, indem sich der Körper gewöhnlich in bogenförmig gekrümmten bandar-

tigen Blättern ausscheidet. Durch ihn ist die Existenz mehrerer neuer Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer ausser Zweifel gesetzt, wie diess aus den hier nachfolgenden Reactionen erhellt, auf welche sich aber fast alles beschränkt, was ich bis jetzt über diese Körper mittheilen kann.

Mit dem Körper $C_{28}H_{10}$ bildet das neue Nitroproduct, wie ich den fraglichen Körper vorläufig bezeichnen will, eine prachtvoll violettrothe Verbindung, welche in grossen, rhombischen Blättern krystallisirt. Bei den kleinen, mir zu Gebote stehenden Quantitäten des neuen Nitroproductes habe ich die Reactionen meist unter dem Mikroskope vorgenommen, und kann die Anwendung dieses Instruments bei allen chemischen Arbeiten überhaupt nicht genug empfehlen. Bringt man einen Tropfen der Lösung des neuen Nitroproductes zu auf einer Glasplatte befindlichen Krystallen des Körpers $C_{28}H_{10}$, so sieht man unter dem Mikroskope sehr bald die Bildung prachtvoller violetter Rhomben vor sich gehen, welche da sie etwas löslich sind, gewöhnlich am Rande der Flüssigkeit zu entstehen beginnen. Durch Erhitzen dieser Verbindung bis + 170 — 180° C. kann man den Körper $C_{28}H_{10}$ verflüchtigen, und das neue Nitroproduct wiedererhalten. Auch beim Auflösen, namentlich in unzureichenden Mengen von Benzol, zersetzt sich die Verbindung gewöhnlich und es krystallisirt dann zuerst das neue Nitroproduct und erst später auch unzersetzte Verbindung. Endlich kann man auch das Nitroproduct aus der Verbindung durch Behandeln derselben mit einem Gemisch von Essig- und Salpetersäure wieder gewinnen, welche den Kohlenwasserstoff auflöst, ohne das Nitroproduct anzugreifen.

Mit dem mir noch nicht in vollkommen reinem Zustande bekannten Körper, welcher dem Körper $C_{28}H_{10}$ sehr nahesteht, sich aber durch einen bedeutend niedrigern Schmelzpunkt (+ 190 — 195°) wesentlich unterscheidet, giebt das neue Nitroproduct eine viel dunklere, mehr rothbraune Verbindung, welche ich aus verschiedenen, für mehr oder weniger rein gehaltenen Mengen bald als nadelförmige Prismen, bald als kleine, unter dem Mikroskope rothblau erscheinende, rhombische Tafeln, oder auch aus heissen Lösungen in längeren,

flachen Prismen erhalten habe. Die Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs mit dem Nitroproducte muss im Allgemeinen bedeutend schwerer löslich sein, als die des Körpers $C_{28}H_{10}$; da ich aber trotz jahrelanger Bemühungen noch nicht dahin gekommen bin, einen Körper darstellen zu können, von dem ich die Ueberzeugung gehabt hätte, dass er vollkommen frei von dem Körper $C_{28}H_{10}$ sei, so kann ich keine genaueren Angaben machen.

Mit einem dritten Körper, dessen isolirte Darstellung in reinem Zustande mir ebenfalls noch nicht gelungen ist, giebt das neue Nitroproduct eine dunkel grasgrüne Verbindung, durch welche ich bis jetzt nur allein die Existenz dieses Körpers dargethan habe.

Ein vierter Körper giebt mit dem neuen Nitroproducte eine orangefarbene, sehr unlösliche Verbindung, welche beim Fällen aus kalten Lösungen gewöhnlich eine zimmtbraune oder ziegelrothe Farbe zeigt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol kann diese Verbindung in schönen, nadelförmigen Prismen erhalten werden, an denen die orangenrothe Farbe deutlich hervortritt. Der in ihr enthaltene Kohlenwasserstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er in concentrirter Schwefelsäure sogar bei einiger Erhitzung vollkommen unlöslich ist.

Ausser diesen Körpern, von denen die drei letzten sämmtlich einen ungefähr bei + 190° C. liegenden Schmelzpunkt zu haben scheinen, kommt im Steinkohlentheere noch ein Körper von einem höheren, bei ungefähr + 235° C. liegenden Schmelzpunkte vor. Es ist diess derselbe, von dem ich bereits in meiner ersten Abhandlung über die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure angeführt habe, dass er bei der Analyse stets einen bedeutenden Verlust ergab, und also wahrscheinlich nicht bloss aus Kohlen- und Wasserstoff besteht. Er zeichnet sich schon dadurch von den vorhergehenden aus, dass seine Pikrinsäureverbindung durch Hilfe von Alkohol erhalten werden kann. Ferner färbt er sich durch Salpetersäure, wenn auch nur vorübergehend, dunkelgrün, was man am besten sieht, wenn man einen Tropfen seiner ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdunsten lässt, und nun auf den zurückgebliebenen Fleck einen da-

neben gebrachten Tropfen starker Salpetersäure fliessen lässt. Endlich giebt dieser Körper mit dem neuen Nitroproducte eine tiefschwarzblaue, in grossen rechtwinklig vierseitigen, tafelförmigen Blättern krystallisirende Verbindung.

Verbindungen mit dem neuen Nitroproducte geben ferner das Chrysen, und ein dasselbe begleitender farbloser, sich durch grosse Unlöslichkeit auszeichnender Körper, der aber schwerlich als das Pyren von Laurent anerkannt werden kann. Beide Verbindungen sind hellbraun.

In dem Steinkohlentheer kommt ausser den bereits angeführten Körpern noch wenigstens ein fester Körper vor, dessen Schmelzpunkt dem Kochpunkte des Wassers nahe liegt und welcher ebenfalls mit dem neuen Nitroproducte eine gefärbte Verbindung bildet. Dagegen habe ich mich aber bis jetzt vergeblich bemüht, eine Verbindung des Naphthalins mit jenem Nitroproducte hervorzubringen. Während also das Naphthalin hier eine Ausnahme bildet, findet ein ähnliches Verhalten beim Chrysogen statt; dieses geht nämlich, wie ich schon früher angegeben habe, mit dem neuen Nitroproducte eine Verbindung ein, hat sich aber bis jetzt indifferent gegen Pikrinsäure erwiesen, mit welcher alle anderen hier angeführten Körper leicht sich verbinden.

XLVIII.

Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate.

Von

F. Beilstein und **U. Kreusler.**

(A. d. Bullet. de l'acad. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Kocht man längere Zeit *Toluol* mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich bekanntlich die mit der Nitrobenzoësäure isomere *Para-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure)*. Letztere ist ein directes Oxydationsproduct des *Nitrotoluols* *), und aus der Entstehung derselben ergiebt sich die interessante Thatsache, dass die Homologen des Benzols isomere Producte liefern, je

*) Vergl. W. Dammann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 335.

nachdem man sie erst nitrirt und dann oxydirt, oder umgekehrt erst oxydirt und dann nitrirt. Da beim Nitriren der Homologen des Benzols nur der Wasserstoff des aromatischen Kerns (des Benzolrestes) gegen die Nitrogruppe ausgetauscht wird, dieser Wasserstoff aber durch den successiven Eintritt von Methyl vermindert wird, so bietet die Oxydation der Nitroderivate der höheren Homologen des Benzols ein besonderes Interesse dar. Es leuchtet ein, dass je nachdem die Isomerie der entstehenden Oxydationsproducte verschwindet oder bestehen bleibt, wichtige Aufschlüsse gewonnen werden über die Natur des Wasserstoffs im Benzol und die Art seiner Vertretung durch die Nitrogruppe. Wie die folgenden Beobachtungen zeigen, weicht das Nitroxylol in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel nicht vom Nitrotoluol ab. Auch hier entsteht eine mit der Nitrotoluylsäure isomere *Para-Nitrotoluylsäure*, die in ihrem Verhalten eine grosse Analogie mit der Darstellung der homologen Para-Nitrobenzoësäure zeigt. Herr Dr. G. Deumelandt*) hat sich, auf unsere Veranlassung, zuerst mit der Darstellung der Para-Nitrotoluylsäure beschäftigt. Die Versuche wurden durch die frühe Abreise des Dr. Deumelandt unterbrochen. Seine Beobachtungen gaben uns indessen einige werthvolle Fingerzeige an die Hand, die uns um so wichtiger waren, als Herr Dr. Deumelandt so gefällig war, uns seine Präparate zur weiteren Untersuchung zu überlassen.

Es war im Voraus einzusehen, dass die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Xylol zu einer verwickelteren Reaction Veranlassung geben würde, als diess beim Tuluol der Fall ist. Da die Salpetersäure nicht bloss nitrirend, sondern auch oxydirend einwirkt, im Xylol aber *zweimal* Methyl in *Carboxyl* (CHO_2) übergeführt werden kann, so ist hiermit die Möglichkeit zur Entstehung von sechs verschiedenen Säuren gegeben. Einmal wirkt die Salpetersäure nur oxydirend ein und dann entstehen durch die successive Oxydation der beiden Methylgruppen 1) *Toluylsäure* und 2) *Terephtalsäure*. Die Toluylsäure wird aber durch die rauchende Salpetersäure

*) Vergl. dessen *Inaugural-Dissertation*. Göttingen, 1865. S. 21 u. 24.

leicht nitrirt und geht in 3) *Nitrotoluylsäure* über. Andererseits wirkt aber die rauchende Salpetersäure erst nitrirend und dann oxydirend ein, wodurch 4) *Para-Nitrotoluylsäure*, das Oxydationsproduct des Nitroxylols, entsteht. Da endlich Nitrotoluylsäure und Para-Nitrotoluylsäure noch einmal Methyl enthalten, so können aus diesen beiden Säuren durch eine weitere Oxydation 5) *Nitroterephtalsäure* und 6) *Para-Nitroterephtalsäure* entstehen, ganz wie Toluylsäure durch weitere Oxydation in Terephtalsäure übergeht. Es ist uns in der That gelungen, in dem Oxydationsproduct des Xylols durch rauchende Salpetersäure das Vorhandensein der vier erstgenannten Säuren nachzuweisen.

Kocht man Xylol 6—8 Stunden lang mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich eine ansehnliche Menge eines Säuregemisches. Die Einwirkung der Salpetersäure darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da die Menge der gebildeten Säuren hierdurch eher vermindert als vermehrt zu werden scheint. Man giesst die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt die gefällte Säure ab und entzieht dem gebildeten Nitroxylol durch Schütteln mit Ammoniak alle noch darin gelöste Säure. Das erhaltene Säuregemisch wurde an Kalk gebunden und die Kalksalze der fractionirten Krystallisation unterworfen. Schon eine oberflächliche Untersuchung der verschiedenen Krystallisationen zeigte, dass man es mit mehreren Säuren zu thun hat. Eine Trennung derselben durch fractionirtes Krystallisiren der Kalksalze gelang nicht.

Wurde das rohe Säuregemisch mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, so lösten sich sämmtliche Nitro- als Amidosäuren auf und es blieb fast reine *Toluylsäure*, neben einer geringen Menge *Terephtalsäure* zurück. Eine annähernde Trennung des Säuregemisches wurde endlich durch Darstellung der Barytsalze ermöglicht. Die ersten Anschüsse der Barytsalze enthielten wesentlich *Nitrotoluylsäure*, hierauf folgte *Para-Nitrotoluylsäure, Toluylsäure* und geringe Menge *Terephtalsäure*. Die *Para-Nitrotoluylsäure* schien aber in dem Säuregemenge in relativ geringer Menge vorhanden zu sein, und wir waren daher genöthigt, uns nach einer zweckmässigeren Methode der Darstellung dieser Säuren umzusehen. Um von

vornherein die Bildung der oben erwähnten, theoretisch möglichen Säuren auszuschliessen, wählten wir die directe Oxydation des *Nitroxylols*. Um aber die Oxydation nicht auch auf die zweite Methylgruppe im Xylol auszudehen, begannen wir mit der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Nitroxylol.

Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, wirkte selbst nach dreitägigem Sieden nur äusserst wenig auf Nitroxylol ein. Nicht günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, als wir rohe Salpetersäure mit Nitroxylol kochten. Letzteres ging dabei zum grossen Theil in Dinitroxylol über, aber die Ausbeute an Säure war eine sehr geringe. Es blieb uns daher nichts übrig, als Chromsäure auf Nitroxylol einwirken zu lassen, und hier führten die Versuche sehr bald zum gewünschten Ziele.

Schon vor längerer Zeit hatte Herr Th. Neimcke eine grössere Menge Toluylsäure bereitet, durch Oxydation von Xylol mit Salpetersäure, die mit doppeltem Volumen Wasser verdünnt war. Da die Einwirkung stets längere Zeit fortgesetzt war, so hatte sich gleichzeitig eine ansehnliche Menge einer Nitrosäure gebildet, die sich aber später als aus *Para-Nitrotoluylsäure* bestehend erwies. Die Bildung dieser Säure bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure erscheint um so auffallender, da Nitroxylol für sich, wie oben erwähnt, selbst von concentrirter Salpetersäure nur langsam angegriffen wird.

1) Darstellung des Nitroxylols.

Ehe wir zur Beschreibung der bequemsten Art Para-Nitrotoluylsäure zu bereiten übergehen, wollen wir einige Worte über die Darstellung des *Nitroxylols* anführen. Die Darstellung des Letzteren ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Beim Nitriren des Xylols bilden sich stets grosse Mengen der höheren Nitroderivate, und das Rectificiren des rohen Nitroxylols erfordert deshalb einige Vorsicht, da sonst gegen das Ende der Destillation Explosionen einzutreten pflegen. Um dem letzterem Uebelstande vorzubeugen, destillirt man das Rohproduct bei einer nicht zu hohen Temperatur aus dem Oelbade, indem man gleichzeitig einen Strom trockener

Kohlensäure durch die Retorte leitet; zweckmässiger verfährt man aber auf folgende Weise.

Das nur durch wiederholtes Rectificiren gereinigte Xylol wird unter guter Abkühlung in einem sehr geräumigen Kolben tropfenweise mit rauchender Salpetersäure übergossen. Man setzt nur so lange Salpetersäure hinzu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit im Wasser vollständig untersinkt. Es werden dazu etwa 2 Theile höchst concentrirter Salpetersäure auf 1 Theil Nitroxylol erfordert. Man giesst dann Alles in Wasser, hebt das schwere Oel nach einigem Waschen ab und destillirt es in einer kupfernen Destillirblase mit einer grossen Menge Wasser. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich sehr leicht Nitroxylol und das unangegriffen gebliebene Xylol, während vom Dinitroxylol nur sehr geringe Mengen übergehen. Aus dem Destillat lässt sich nun durch Rectificiren sehr leicht und gefahrlos reines Nitroxylol gewinnen. Man kann die letztere Operation etwas abkürzen, wenn man das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe Nitroxylol getrennt auffängt. Erst geht nämlich nur Xylol über, und die obigen Tropfen des Destillats schwimmen auf dem Wasser; sobald dieselben aber im Wasser untersinken, wechselt man die Vorlage. Das beim Nitriren des Xylols sich bildende Dinitroxylol geht bei allen Rectificationen des Nitroxylols verloren.

Um die Bildung der höheren Nitroderivate zu vermeiden, haben wir rohe Salpetersäure auf Xylol einwirken lassen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt auch schon mit dieser Salpetersäure eine stürmische Reaction ein. Es bildet sich viel Nitroxylol, zugleich wird aber dabei auch ein ansehnlicher Theil des Xylols oxydirt. Wir finden es daher vortheilhafter, höchst concentrirte Salpetersäure in der Kälte auf Xylol einwirken zu lassen, mit dem Zusatz der Säure aber, in der oben geschilderten Weise, vorsichtig zu verfahren.

2) Darstellung der Para-Nitrotoluylsäure.

Man vertheilt in mehreren Kolben, die mit langen Kühlröhren versehen sind, ein Gemenge von 20 Grm. Nitroxylol, 40 Grm. doppelt-chromsaurem Kalium und 55 Grm. Schwefel-

säure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist. Man sucht die Einwirkung so schnell als möglich zu Ende zu bringen und lässt dieselbe in keinem Falle länger als 6 bis 8 Stunden dauern. Ein längeres Erhitzen hat meistens zur Folge, dass sich die Ausbeute an gebildeter Säure verringert. Man filtrirt dann die Chromalaunlösung ab und destillirt die unlösliche, zähe, grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung in einer kupfernen Blase. Dadurch wird nicht nur ein vollständigeres Ausziehen der gebildeten Nitrotoluylsäure bewirkt, sondern man gewinnt auch die ansehnliche Menge des unangegriffen gebliebenen Nitroxylols wieder. Die Sodalösung wird dann mit Salzsäure gefällt, die gefällte Säure in dünner Kalkmilch gelöst und aus der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure gefällt. Man wiederholt die letztere Operation noch ein oder zwei Mal, bis die gefällte Säure den constanten Schmelzpunkt von 211° zeigt. Auf diese Weise wird eine kleine Menge einer flüchtigen Säure entfernt, welche die rohe p-Nitrotoluylsäure stets begleitet. Die eben angeführte Reinigungsmethode der rohen Säure ist viel bequemer und rascher ausführbar, als das Umkrystallisiren aus Wasser, was überhaupt bei grösseren Mengen Material wegen der äusserst geringen Löslichkeit der p-Nitrotoluylsäure kaum ausführbar ist.

3) Para-Nitrotoluylsäure.

Die p-Nitrotoluylsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze in der Kälte als ein voluminöser, flockiger Niederschlag erhalten. Aus heissen Lösungen fällt sie als ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver nieder. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem Wasser löst sie sich nur äusserst wenig. Sie kann daher aus Wasser nicht in grossen Krystallen erhalten werden. Die reine Säure schmilzt bei 211°. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimirt sie leicht und ohne Rückstand zu hinterlassen, in irisirenden Blättchen; bei langsamer Sublimation erhält man lange glänzende Nadeln.

1) 0,248 Grm. gaben 0,4809 CO_2 und 0,0915 H_2O.

2) 0,2656 Grm. gaben 18 C.C. Stickstoff bei 12° und 763,4 Mm.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_8	96	53,0	52,9	—
H_7	7	3,9	4,1	—
N	14	7,8	—	8,1
O_4	64	35,3	—	—
	181	100,0		

Die p-Nitrotoluylsäure unterscheidet sich von der isomeren Nitrotoluylsäure genau in derselben Weise, wie die p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure) von der isomeren Nitrobenzoësäure. Auch die p-Nitrotoluylsäure zeigt einen höheren Schmelzpunkt wie Nitrotoluylsäure (191°), sie ist ebenfalls in Wasser bedeutend weniger löslich wie Letztere. Während Nitrotoluylsäure aus Wasser leicht in grossen schönen Krystallen erhalten werden kann, scheidet sich die p-Nitrotoluylsäure aus der wässrigen Lösung stets als ein feines, weisses Pulver ab. Endlich ist auch das p-nitrotoluylsaure Baryum viel leichter in Wasser löslich, als das nitrotoluylsaure Baryum.

Wie bereits angeführt, ist die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer flüchtigen (also nitrofreien) und kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt. Um einen Einblick in die Natur des directen Oxydationsproductes des Nitroxylols zu gewinnen, wurde die rohe Säure an Baryt gebunden und die Barytsalze der fractionirten Krystallisation unterworfen; aus dem löslichsten Antheile wurde eine bei 198° schmelzende Säure (A) gewonnen, die Säure aus dem weniger löslichen Baryumsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und hierbei ein schwerlöslicher Antheil (B) mit dem Schmelzpunkt 165° und aus dem Filtrat hiervon eine leicht lösliche Säure (C) vom Schmelzpunkte 145° gewonnen.

1) Säure A. 0,220 Grm. lieferten
0,4296 CO_2 und 0,0884 H_2O.

2) Säure B. 0,2082 Grm. lieferten
0,4115 CO_2 und 0,0806 H_2O.

3) Säure C. 0,2787 Grm. lieferten
0,5662 CO_2 und 0,1110 H_2O.

	p-Nitrotoluylsäure Schmelzpunkt 211°	A. Schmelzpunkt 198°	B. Schmelzpunkt 165°	C. Schmelzpunkt 145°
C	53,0	53,2	53,9	55,4
H	3,9	4,5	4,3	4,4

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt ist, welche den Schmelzpunkt bedeutend herabdrückt. Um diese Beimengung direct nachzuweisen, unterwarfen wir die Mutterlaugen vor der Reinigung der p-Nitrotoluylsäure der Destillation. Die Destillate wurden mit Soda übersättigt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Wir erhielten einen sehr geringen Niederschlag, der in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit *Benzoësäure* zeigte. Diese Säure scheint ein directes Oxydationsproduct der p-Nitrotoluylsäure zu sein. Denn als wir reine, bei 211° schmelzende p-Nitrotoluylsäure mit dem Chromsäuregemisch einen Tag lang kochten, beobachteten wir ebenfalls die Bildung einer kleinen Menge eines benzoësäureähnlichen Productes. Der Schmelzpunkt der reinen p-Nitrotoluylsäure war durch die Oxydation um einige Grade erniedrigt worden. Aus den Mutterlaugen, vom Reinigen dieser Säuren, konnten wir wieder eine kleine Menge einer Säure gewinnen, die sich wie Benzoësäure verhielt. Gleichzeitig hatte sich bei der Oxydation der p-Nitrotoluylsäure eine grosse Menge Kohlensäure entwickelt.

Aus obigen Versuchen ergiebt sich unzweifelhaft, dass die Einwirkung der Chromsäure auf Nitroxylol auf *eine* Methylgruppe beschränkt bleibt. Obgleich Toluylsäure durch Chromsäure mit der grössten Leichtigkeit in Terephtalsäure übergeht, widersteht die p-Nitrotoluylsäure dieser Einwirkung sehr kräftig. Nur ein kleiner Theil dieser Säure wird durch das anhaltende Behandeln mit Chromsäure vollständig verbrannt, wobei gleichzeitig in Folge eines tieferen Zerfallens der p-Nitrotoluylsäure eine Spur Benzoësäure (?) gebildet wird. In keinem Falle wird auch das zweite Methyl des Nitroxylols angegriffen. Die Bildung einer Säure von der Formel der Nitro-Terephtalsäure haben wir nicht beobachtet. Offenbar bewirkt der Eintritt negativer Elemente oder Radicale in den Kohlenwasserstoff, dass derselbe widerstands-

fähiger gegen Oxydationsmittel wird. Aehnliche Erscheinungen finden sich häufig. So wird das *Dinitrotoluol* von Chromsäure nur äusserst wenig angegriffen, während *Nitrotoluol* dadurch leicht in p-Nitrobenzoësäure übergeht. Im *Xylol* werden beide Methylgruppen leicht oxydirt. Im *Nitroxylol* und *Chlorxylol* liefern mit Chromsäure nur p-*Nitro*- und p-*Chlortoluylsäure,* und *Trichlor-Xylol* widersteht, nach den Versuchen des Herrn Vollrath der Einwirkung der Chromsäure auf das vollständigste.

4) Para-nitrotoluylsaure Salze.

Das *Ammoniumsalz,* $C_8H_6NO_4(NH_4) + 2H_2O$, wurde durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der p-Nitrotoluylsäure über Schwefelsäure als eine strahlig-krystallinische Masse erhalten. Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich.

1) 0,8773 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1357 H_2O.
2) 0,227 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4035 CO_2 und 0,108 H_2O.

		Ber.		Gef.
$2H_2O$		15,5	p.C. H_2O	15,4
C_8	96	48,48		48,5
H_{10}	10	5,06		5,3
N_2	28	14,14		—
O_4	64	32,32		—
	198	100,00		

Das *Natriumsalz* konnte, bei der kleinen Menge Material, nicht in Krystallen erhalten werden. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und effloreseirt beim Verdunsten sehr stark.

Das *Magnesiumsalz,* $2(C_8H_6NO_4)Mg + 7H_2O$, durch directes Neutralisiren der Säure mit Magnesia erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung effloreseirt stark. Das Salz verwittert leicht und verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser.

1) 0,4811 Grm. verloren über Schwefelsäure, und dann bei 130°, 0,1221 H_2O.
2) 0,359 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,105 $Mg_2P_2O_7$.

	Ber.		Gef.
$7H_2O$	24,7	p.C. H_2O	25,4
$(C_8H_6NO_4)Mg$	6,3	„ Mg	6,3

Das *Baryumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Ba + 4H_2O$, wurde beim Verdunsten über Schwefelsäure als ein Aggregat feiner, in einander verfilzter, seidenglänzender Nadeln erhalten. Es verwittert etwas an der Luft und ist in Wasser sehr leicht löslich.

1) 0,521 Grm. verloren über Schwefelsäure, und dann bei 160°, 0,070 H_2O.
2) 0,272 Grm. verloren ebenso 0,037 H_2O.
3) 0,451 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2065 $BaSO_4$.
4) 0,235 Grm. gaben ebenso 0,1088 $BaSO_4$.

	Ber.		Gef.	
			1.	2.
$4H_2O$	12,6 p.C.	H_2O	13,4	13,6
			3.	4.
$2(C_8H_6NO_4)Ba$	27,6 „	Ba	26,9	27,2

Das *Calciumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Ca + 2H_2O$, wurde beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in zu Sternen vereinigten langen, glänzenden, gelblichen Prismen erhalten. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

1) 0,5055 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0407 H_2O.
2) 0,4648 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0643 Grm. CaO.

	Ber.		Gef.
$2H_2O$	8,3 p.C.		8,1
$2(C_8H_6NO_4)Ca$	10,0 „	Ca	9,9

Das *Bleisalz* bildet einen voluminösen, käsigen, das *Silbersalz* einen durchscheinend gelatinösen Niederschlag. Beide lösen sich etwas in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

Para-Nitrotoluylsäure-Aethyläther bildet sich leicht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt. Nach dem Digeriren und Fällen mit Wasser wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2399 Grm. gaben 0,5030 CO_2 und 0,116 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	57,4	57,2
H_{11}	11	5,3	5,4
N	14	6,7	—
O_4	64	30,6	—
	209	100,0	

Der p-Nitrotoluylsäure-Aether bildet farblose, seidenglänzende, geruchlose*) Nadeln, die sich in kaltem Alkohol wenig, sehr leicht dagegen in heissem Alkohol lösen. Bei langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man grössere, schön ausgebildete Prismen. Der Aether schmilzt bei 55° und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

5) Para-Nitrotoluylsäure-Amid und Nitril.

Das *Amid* bildet sich leicht bei der Einwirkung des Chlorids auf Ammoniak. Man mischt 4 Theile p-Nitrotoluylsäure mit 5 Theilen PCl_5, erwärmt gelinde und destillirt nach Beendigung der lebhaften Reaction das unter 130° Siedende ab. Man giesst dann den Retorteninhalt in kleinen Portionen in concentrirtes, gut abgekühltes Ammoniak. Man bringt nach 24 Stunden die Masse auf ein Filter, wäscht durch kaltes Wasser die gebildeten Ammoniaksalze weg und krystallisirt das Amid aus siedendem Wasser um. Der Körper verliert bei 120° nichts an Gewicht.

0,2348 Grm. gaben 0,4597 CO_2 und 0,104 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	53,3	53,4
H_8	8	4,4	4,9
N_2	28	15,6	—
O_3	48	26,7	—
	180	100,0	

Das p-*Nitrotoluylsäure-Amid* scheidet sich beim Erkalten einer heissen, wässerigen Lösung in fast farblosen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen ab; bei sehr langsamer Abkühlung bilden sich ausgebildete Prismen. Das Amid schmilzt bei 151°, es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem etwas leichter.

Brom wirkt auf das Amid sehr lebhaft ein. Nach längerem Erhitzen damit wurde die Masse mit Kalilauge behandelt. Dadurch löste sich die Hauptmenge auf und wurde aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt. Der in Kalilauge unlösliche Rückstand krystallisirt aus Wasser in schönen gelben Nadeln.

*) Auch der Aether der homologen p-Nitrobenzoësäure ist geruchlos, während Nitrobenzoë-Aether obstartig riecht.

Para-Nitrotoluylsäure-Nitril, $N(C_8H_6[NO_2])$, bildet sich, wenn man 3 Th. p-Nitrotoluylsäure-Amid mit 4 Th. PCl_5 erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Phosphor-Oxychlorids digerirt man den Retorteninhalt mit Natronlauge und filtrirt dann das ungelöste Nitril ab. Man reinigt den Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser.

0,2186 Grm. gaben 0,4746 CO_2 und 0,0805 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	59,3	59,2
H_6	6	3,7	4,1
N_2	28	17,3	—
O_2	32	19,7	—
	162	100,0	

p-*Nitrotoluylsäure-Nitril* scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung als ein Haufwerk kleiner, weisser, stark glänzender Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt das Nitril häufig in langen, dünnen Prismen. Es schmilzt bei 80°. Das Nitril ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem nur wenig löslich. Es schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Die trockne Verbindung ist geruchlos. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt das Nitril in Ammoniak und p-Nitrotoluylsäure.

Ein eigenthümliches Verhalten scheint das Nitril gegen Reductionsmittel zu zeigen. Der Theorie nach sollte hierbei das Nitril der Amidosäure entstehen:



$$N.C_8H_6(NO_2) + 6H = N.C_8H_6(NH_2) + 2H_2O \text{ und}$$



$$N.C_8H_6(NH_2) + 2H_2O = C_8H_7(NH_2)O_2 + NH_3.$$

Die Reaction scheint aber in anderem Sinne zu verlaufen. Eine alkoholische Lösung von p-Nitrotoluylsäure-Nitril wurde mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Digeriren wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Der Rückstand löste sich in siedendem Wasser schwer, leicht aber in Salzsäure und wurde durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wurde der Körper gereinigt.

0,1452 Grm. gaben 0,337 CO_2 und 0,088 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	64,0	63,3
H_{10}	10	6,7	6,7
N_2	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0	

Demnach käme dem Körper die Formel $C_8H_{10}N_2O$ zu, d. h. er ist isomer mit p-Amidotoluylsäure-Amid. Seine Entstehung erklärt sich aus der Gleichung:



$$C_8H_6(NO_2)N + 6H = C_8H_{10}N_2O + H_2O.$$

Der Körper schmilzt schon bei 90°, er hat offenbar basische Eigenschaften, da er sich leicht in Säuren löst und aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder gefällt wird. Die trockne Substanz ist ganz beständig, die Lösungen derselben zersetzen sich aber sehr bald unter auffallender Farbenerscheinung. Ob die Substanz vielleicht nur ein Hydrat des p-Amidotoluylsäure-Nitrils ist, oder einer neuen Reihe isomerer Verbindungen angehört, wird die Folge lehren. — Ueber das Verhalten der analogen Verbindungen in der Nitrobenzoësäure-Reihe wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

6) **Para-Amidotoluylsäure**, p-$C_8H_7(NH_2)O_2$.

Ein Gemisch von 1 Th. p-Nitrotoluylsäure, 2 Th. Zinn und etwas rauchender Salzsäure giebt zu einer heftigen Reaction Veranlassung. Die filtrirte und nöthigenfalls etwas concentrirte Lösung scheidet grosse Krystalle von salzsaurer p-Amidotoluylsäure ab, die durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure leicht rein und zinnfrei erhalten werden. Man löst die Krystalle in Ammoniak und versetzt mit überschüssiger Essigsäure. Es entsteht ein voluminöser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser prachtvolle Nadeln von reiner p-Amidotoluylsäure liefert.

0,202 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz, wobei die lufttrockne Substanz kein Wasser verlor, gaben 0,4693 CO_2 und 0,1164 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	63,6	63,4
H_{10}	9	6,0	6,4
N_2	14	9,3	—
O	32	21,1	—
	151	100,0	

Para-Amidotoluylsäure scheidet sich bei raschem Erkalten der wässerigen Lösung in langen, glänzenden, fast farblosen Nadeln ab, die in der Flüssigkeit lebhaft irisiren. Bei langsamer Ausscheidung erhält man kurze, dicke, anscheinend rhomboëdrische Krystalle. Die Säure schmilzt bei 167°, sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die p-Nitrotoluylsäure beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ebenso wenig ein Doppelsalz bildet von salzsaurer p-Amidotoluylsäure mit Zinnchlorür, als die p-Nitrobenzoësäure bei gleicher Behandlung. Die gewöhnliche Nitrobenzoësäure liefert bekanntlich unter denselben Umständen ein Doppelsalz von salzsaurer Amidobenzoësäure mit Zinnchlorür.

Während sich die Amidobenzoësäure, nach der Vorschrift von Griess, viel leichter durch die Reduction mit Schwefelammonium als mit Zinn und Salzsäure bereiten lässt, ist die Anwendung des Schwefelammoniums wenig geeignet zur Darstellung der p-Amidotoluylsäure. Behandelt man eine ammoniakalische Lösung der p-Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium, digerirt längere Zeit und verdampft dann im Wasserbade, so wird nur wenig p-Amidotoluylsäure gebildet. Sättigt man eine Lösung der p-Nitrotoluylsäure in concentrirtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und verdampft dann die Flüssigkeit, so bildet sich zwar mehr p-Amidotoluylsäure, immer entzieht sich aber ein Theil der p-Nitrotoluylsäure der Reduction und erschwert dadurch die Reindarstellung der p-Amidotoluylsäure. Die Anwendung des Zinns zieht übrigens in diesem Fall keinen Uebelstand nach sich, da man, wie oben angeführt, sofort das reine und zinnfreie Salz der p-Amidotoluylsäure erhält. Durch Behandeln desselben mit Ammoniak und Essigsäure erleidet man nur einen geringen Verlust, da p-Amidotoluylsäure in kaltem Wasser wenig löslich ist.

7) Para-Amidotoluylsaure Salze.

Salzsaure p-*Amidotoluylsäure*, $C_8H_7(NH_2)O_2HCl$, scheidet sich unmittelbar beim Concentriren der Flüssigkeit aus, die man beim Behandeln der p-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure erhält. Durch Abwaschen mit Salzsäure, oder Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man die Verbindung leicht vollkommen rein.

0,597 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,455 Grm. AgCl.

	Ber.	Gef.
$C_8H_9NO_2HCl$.	19,0 p.C. Cl	18,9

Salzsaure p-*Amidotoluylsäure* bildet grosse, gut ausgebildete farblose Krystalle. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, sehr schwer hingegen in verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung wird daher durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Schwefelsaure p-*Amidotoluylsäure*, $2(C_8H_9NO_2).H_2SO_4 + 2H_2O$, erhält man durch Behandeln der trocknen, salzsauren Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man lange, farblose, glänzende Prismen. Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig löslich; sie scheidet sich daher, wenn man die Lösung der freien Säure oder ihrer leichtlöslichen Salze mit Schwefelsäure versetzt, als ein krystallinischer Niederschlag ab. Die Verbindung ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

1) 0,500 Grm. verloren bei 130° 0,0415 Wasser.
2) 0,5451 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,3177 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
$2H_2O$	8,3 p.C.	8,3
$2(C_8H_9NO_2)H_2SO_4$	20,0 SO_3	20,0

Salpetersaure p-*Amidotoluylsäure*, $C_8H_9NO_2.HNO_3$, wurde durch Zerlegen der salzsauren Verbindung mit Silberlösung bereitet. Die vom Chlorsilber befreite Lösung wurde vorsichtig in einem Strome von Schwefelwasserstoff verdunstet, wobei grosse Prismen zurückblieben. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich nnd enthält kein Krystallwasser.

0,240 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,3920 CO_2 und 0,106 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	44,8	44,6
H_{10}	10	4,7	4,9
N_2	28	13,1	—
O_5	80	37,4	—
	214	100,0	

p-*Amidotoluylsaures Baryum*, $2(C_8H_8NO_2)Ba + 10H_2O$. Die schwefelsaure Verbindung wurde mit überschüssigem kohlensauren Baryum gekocht. Beim langsamen Verdunsten der filtrirten Lösung über Schwefelsäure schieden sich grosse, vollkommen durchsichtige, scharf ausgebildete Tafeln aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure $8H_2O$. Die letzten zwei Moleküle H_2O entweichen erst bei 100°.

0,305 Grm. verloren 0,0876 H_2O und gaben 0,1155 $BaSO_4$.

	Ber.		Gef.
$10H_2O$	29,2 p.C.		28,8
$2(C_8H_8NO_2)Ba$	31,1	„ Ba	31,2

Um p-*Amidotoluylsaures Aethyl* darzustellen, wurde p-Nitrotoluylsäure-Aether mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich weisse Krystalle aus, die leicht als *salzsaure* p-*Amidotoluylsäure* erkannt wurden.

0,2968 Grm. gaben 0,2262 AgCl.

	Ber.	Gef.
$C_8H_9NO_2HCl$	19,0 Cl	18,9

Offenbar war also durch die Wirkung der concentrirten Salzsäure der gebildete p-Amidotoluylsäure-Aether zerlegt worden.

Para-Amidotoluylsäure-Amid, $N\left\{\begin{matrix}C_8H_6(NH_2)O\\H_2\end{matrix}\right. + H_2O$. Man löst das Amid der p-Nitrotoluylsäure in der geringsten Menge siedenden Wassers, fügt überschüssiges Schwefelammonium hinzu, kocht einige Zeit und verdampft dann zur Trockne. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Man erhält so grössere Krystalle, die Krystallwasser enthalten.

0,552 Grm. verloren bei 115° 0,058 H_2O.

0,2226 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,516 CO_2 und 0,1394 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	64,0	63,2
H_{10}	10	6,7	6,9
N_2	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0	

$C_8H_{10}N_2O$ + H_2O	10,7 p.C. H_2O	10,5

Das Amid ist nur in ganz kaltem Wasser wenig löslich, schon in lauwarmen ist es reichlich löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich stets flüssig ab und erstarrt erst nach einiger Zeit. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115°. Durch Kochen mit Kali zerfällt das Amid in Ammoniak und p-Amidotoluylsäure.

8) Para-Diazoamidotoluylsäure, p-Chlortoluylsäure, p-Oxytoluylsäure.

Para-Diazoamidotoluylsäure. Eine alkoholische Lösung von p-Amidotoluylsäure scheidet auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure einen orangegelben Niederschlag ab. Derselbe ist wahrscheinlich p-*Diazoamidotoluylsäure.* Kocht man ihn mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich unter Entwickelung von Stickgas ein röthlicher Körper, der, durch Papier sublimirt, leicht in blendend weissen Krystallen erhalten werden kann. Diese Krystalle sind p-*Chlortoluylsäure*, während das Filtrat davon p-Amidotoluylsäure enthält.

0,1174 Grm. der bei 120° getrockneten Säure gaben 0,096 AgCl.

	Ber.	Gef.
$C_8H_7ClO_2$	20,8 p.C. Cl	20,2

p-*Chlortoluylsäure*, $C_8H_7ClO_2$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Die Säure schmilzt bei 203°. Sie ist identisch mit der Säure, welche Herr Vollrath durch Oxydation des Chlorxylols $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ mit Chromsäure erhalten hat.

p-*Oxytoluylsäure*, $C_8H_8O_3$. Die Oxysäuren lassen sich aus den Amidosäuren am leichtesten nach dem Verfahren von Griess darstellen, durch Kochen der Diazosäuren mit Wasser. In die concentrirte, gut abgekühlte Lösung der salpetersauren p-Amidotoluylsäure wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure geleitet. Der gebildete Niederschlag von salpetersaurer p-Diazotoluylsäure vermehrte sich noch nach einigem Stehen. Er wurde abfiltrirt, in eine grosse Menge siedenden Wassers eingetragen und die Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Ammoniak stark eingeengt. Durch Salpetersäure wurde die gebildete p-*Oxytoluylsäure* gefällt. Die kleine Menge der erhaltenen Substanz erlaubt keine eingehenden Reinigungsversuche. Unser Product war noch mit einer kleinen Menge einer Nitrosäure verunreinigt.

0,242 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4875 CO_2 und 0,1049 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	63,1	62,1
H_8	8	5,3	5,3
O_3	48	31,6	—
	152	100,0	

Wir erhielten die p-Oxytoluylsäure in Gestalt kleiner, gelblicher Prismen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sie scheint ein Molekül Krystallwasser zu enthalten. Das *Bleisalz* ist in Wasser wenig löslich.

p-*Nitro-Oxytoluylsäure*, $C_8H_7(NO_2)O_3$. Das Filtrat von der Darstellung der salpetersauren p-Diazotoluylsäure blieb nach nochmaligem Einleiten von salpetriger Säure längere Zeit sich selbst überlassen. Es schied sich daraus eine reichliche Krystallisation von röthlicher Farbe ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir daraus ein aus sehr feinen Nadeln bestehendes, gelbliches Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop viel Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen zeigte. Der Körper ist wohl p-*Nitro-Oxytoluylsäure.*

0,2346 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0,4167 CO_2 und 0,0807 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	48,7	48,4
H_7	7	3,6	3,8
N	14	7,1	—
O_5	80	40,6	—
	197	100,0	

Dinitro-Kressol, $C_7H_6(NO_2)_2O$ (?). Wie oben angegeben, hatten wir die p-Oxytoluylsäure erhalten durch Fällen der stark eingeengten ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure. Um eine weitere Menge der Oxysäure zu erhalten, wurde die Mutterlauge eingedampft. Es trat hierbei eine lebhafte Gasentwickelung ein, und es schieden sich rasch gelbe Krystalle ab. Diese Krystalle lösten sich nicht in kaltem Wasser, wenig in siedendem, wobei sie schmolzen und sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen schienen. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz schmolz bei 85°.

0,129 Grm. gaben 0,2016 CO_2 und 0,0405 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	42,4	42,6
H_6	6	3,1	3,5
N_2	28	14,1	—
O_5	80	40,4	—
	198	100,0	

Nach L. Duclos (Ann. d. Chem. u. Pharm. **109**, 141) ist übrigens das Dinitro-Kressol eine Flüssigkeit.

XLIX.

Ueber die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titrestellung für Chamäleon.

Von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl,

Assistenten an der Lehrkanzel für Chemie der Universität zu Prag.

(A. d. **55**. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Mai 1867.)

Ich bin gelegentlich einer Arbeit über eine interessante Ferrocyanverbindung, deren Resultate ich demnächst der k. k. Akademie vorzulegen die Ehre haben werde, wiederholt in die Lage gekommen, Bestimmungen des Ferrocyans aus-

führen zu müssen. Da die bekannten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden ziemlich viel Zeitaufwand erfordern, versuchte ich die nothwendigen Bestimmungen auf dem Wege der Maassanalyse durchzuführen, und griff zu der von E. de Haen (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160) angegebenen Methode der Bestimmung mittelst Chamaeleon. Da indess die mit dieser Methode erzielbaren Resultate sich, selbst bei noch so aufmerksamer Durchführung, als für Bestimmungen von wissenschaftlichem Werthe viel zu unsicher erwiesen, wie diess übrigens schon F. Mohr in seinem Lehrbuche der Titrirmethode ausführlich erörtert hat, war ich bemüht, die Methode, wenn möglich, dahin abzuändern, dass sie eine grössere Uebereinstimmung der Resultate zuliesse, was mir denn in der That auch gelang. Ich fand, dass wenn man, statt Chlorwasserstoffsäure zum Ansäuren der zu messenden Ferrocyanlösung zu verwenden, Schwefelsäure anwendet, jene milchige Trübung der Flüssigkeit, die bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, (ausser bei sehr starker Verdünnung) schon nach Zusatz weniger Tropfen der Chamaeleonlösung zum Vorscheine kommt, und die, da ihr Vorhandensein die sichere Erkennung der Endreaction äusserst schwierig, ja unmöglich macht, die eigentliche Quelle des Fehlers in sich schliesst; nicht, oder doch nur in verhältnissmässig concentrirten Lösungen auftritt. Da die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, wenn sie circa 0,2 — 0,25 Grm. der Ferrocyanverbindung in 100 C.C. Wasser gelöst enthält, vom Anfange bis zum Ende der Operation völlig klar bleibt, so ist man bei einiger Uebung schon hier leicht in der Lage, das Eintreten einer durch die ersten Spuren des überschüssigen Chamaeleons bedingten röthlichen Färbung der Flüssigkeit mit grösster Schärfe wahrzunehmen. Da indess bei dem Umstande, dass die Flüssigkeit nach dem Zusatze der ersten Tropfen von Chamaeleonlösung eine deutliche und zwar gesättigt gelbe Färbung annimmt, der Uebergang der Färbung aus gelb in gelbroth zu beobachten ist, was einem minder Geübten immerhin noch einige Schwierigkeit bereiten kann, so lässt sich diesem Uebelstande noch dadurch leicht abhelfen, dass man der zu titrirenden Lösung einer Ferrocyan-

verbindung eine Spur eines löslichen Eisenoxydsalzes zusetzt. Die Flüssigkeit nimmt dann wie begreiflich eine blaue Färbung an, die nach dem Zusatze von Schwefelsäure in ein reines Blau-grün übergeht. Diese letztere Färbung erhält sich nun so lange, als noch unverändertes Ferrocyan zugegen ist, und geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur desselben, in eine gelbe über, die durch weiteren Zusatz von Chamaeleonlösung endlich in Roth hinüberzieht. Mit dem Verschwinden der grünen Färbung ist sonach ganz präcis das Ende der Operation angezeigt, und es bedarf, sofern nicht überflüssig viel von dem Eisenoxydsalze zugesetzt wurde, keiner besonderen Uebung, um den Uebergang derselben in Gelb mit Sicherheit wahrzunehmen.

Behufs der Ermittelung der Brauchbarkeit der so modificirten Methode, stellte ich zunächst durch sechsmaliges Umkrystallisiren von käuflichem Blutlaugensalz und durch wiederholtes partielles Ausfällen desselben aus seiner wässrigen Lösung mit reinem Alkohol ein möglichst reines Ferrocyankalium dar. Eine mit, zuletzt noch aus Wasser krystallisirtem, dann zerriebenem und zwischen Filtrirpapier abgepresstem lufttrockenen Salze vorgenommene Wasserbestimmung, ergab einen Wassergehalt von 12,67 p.C., entsprechend der Formel $CyFe, + 2(CyK) + 3HO$, welche 12,78 p.C. Wasser fordert. Andererseits verwendete ich Chamaeleonlösungen von verschiedenem Werthe, der jedesmal kurz vor Ausführung des Versuches durch vergleichende Stellung des Titres gegen Eisen, sowie gegen schwefelsaures Eisenoxydulammoniak und Oxalsäure mit grösster Genauigkeit ermittelt wurde. Zur Messung des jedesmaligen Verbrauches an Chamaeleonlösung bediente ich mich einer Messpipette von 20 C.C. Inhalt mit $^1/_{10}$ Theilung und solcher Länge, dass sie auch das Ablesen von $^1/_{20}$ C.C. mit Sicherheit gestattete. Die Regulirung des Ausflusses wurde durch ein am oberen verengten Ende der Pipette aufgesetztes mit einem Quetschhahn und einem in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhrchen versehenes Cautschuckrohr bewerkstelligt*).

*) Ich nehme hierbei Gelegenheit, die Anwendung einer derartig adjustirten Messröhre für Chamäleonlösungen zu empfehlen, da sie trotz

1. Versuchsreihe.

I. Es wurden 1,78725 Grm. des reinen Ferrocyankaliums in circa 900 C.C. Wasser gelöst, und die Lösung mit 5 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, hierauf Chamaeleonlösung tropfenweise zufliessen gelassen. Schon nach Zusatz der ersten Tropfen trat eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, die nach Verbrauch von 10,3 C.C. der Chamaeleonlösung eine deutlich wahrnehmbare bleibende Nuancirung in Roth zeigte, 1 C.C. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0,02304 Grm. metallischen Eisens; diess mit 10,3 multiplicirt giebt 0,237312 Grm. Eisen und

---

der wiederholt gegen dieselbe geltend gemachten Bedenken weit bequemer ist, als die einer Ausgussbürette, und zudem ein schärferes Ablesen zulässt. Da bei Benutzung eines innen vollkommen glatten (etwa eines nicht vulkanisirten) Cautchouckröhrchens, und eines gut schliessenden Quetschhahnes, ein ungenügender Verschluss (den Blondlot [Journ. de Pharm. et de Chem. **40**, 31] überdiess noch durch Anfetten der Innenwand des Cautchouckrohres beseitigt wissen will) ohnediess nicht zu besorgen ist, so bleibt nur der so oft erwähnte Uebelstand zu bekämpfen, dass durch Temperaturschwankungen leicht ein Austropfen von Flüssigkeit stattfinden kann. Da es keineswegs rathsam ist, die Chamäleonlösung lange in Büretten herumstehen zu lassen, so können die Temperaturschwankungen, denen eine solche Bürette ausgesetzt ist, wenn man sie nicht selbst provocirt, ohnehin nur unbedeutend sein, indess kann man einem unliebsamen Einflusse derselben dadurch leicht ausweichen, dass man sowohl beim Einstellen auf den Nullpunkt der Scala, sowie bei der Ausführung der Bestimmungen selbst, die letzten Tropfen nicht durch das Oeffnen des Quetschhahnes ausfliessen lässt, sondern den Abfluss derselben dadurch bewerkstelligt, dass man den mit Luft erfüllten Theil der Messröhre mit der Hand anfasst, wo dann durch die hierdurch bedingte Temperaturerhöhung, in Folge der Ausdehnung der Luftschichte ein Austreten von Flüssigkeit aus der Bürette erfolgt. Hat sich nach Entfernung der Wärmequelle die in der Röhre eingeschlossene Luftsäule wieder auf die Zimmertemperatur abgekühlt, so erscheint die Flüssigkeit in der Röhre (deren Ende allmählich spitz zulaufen und mit einer feinen Oeffnung versehen sein muss) um etwas gehoben, und die Spitze der Röhre ist mit Luft gefüllt, ohne dass dieselbe irgend ein Bestreben hätte aufzusteigen. Es ist klar, dass eine Pipette oder Bürette bei Anwendung dieses Kunstgriffs leicht Differenzen in der Temperatur bis 12° C. verträgt, ohne dass ein Eindringen von Luftblasen und ein unbeabsichtigtes Austreten von Flüssigkeit zu besorgen wäre.

diese mit dem Factor für Ferrocyankalium 7,5435 *) multiplicirt giebt 1,79016 Grm. Ferrocyankalium statt 1,78725, somit 100,16 p.C. statt 100.

II. 1,14625 Grm. reines Ferrocyankalium zu 500 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 5 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 6,6 C.C. obiger Chamaeleonlösung = 1,147093 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,07 statt 100.

III. 2,7195 Grm. Ferrocyankalium zu 1500 C.C. Flüssigkeit gelöst, und mit 10 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 15,7 C.C. obiger Chamaeleonlösung, diesen entspricht 2,728691 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,34 statt 100.

2. Versuchsreihe.

1 C.C. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0,016239 Grm. metallischen Eisens.

IV. 1,83975 Grm. reines Ferrocyankalium, zu 600 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 4 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und mit einer Spur Eisenchloridlösung blau gefärbt, verbrauchten bis zum Verschwinden der blaugrünen Färbung 15 C.C. Chamaeleonlösung.

Hieraus berechnet sich 1,837483 Grm. Ferrocyankalium, somit gefunden 99,88 statt 100.

V. 1,9565 Grm. Ferrocyankalium, zu 500 C.C. Flüssigkeit gelöst mit 6 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und Eisenchlorid gefärbt, verbrauchten bis zum Verschwinden der blaugrünen Färbung 16 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 1,95996 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,17 statt 100.

VI. 1,0555 Grm. Ferrocyankalium zu 400 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 3 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und mit Eisenchlorid gefärbt, verbrauchten 8,6 C.C. Chamaeleonlösung.

---

*) In Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode (1862) findet sich irriger Weise der Factor 7,541 angeführt.

Diesen entsprechen 1,053482 Grm. Ferrocyankalium, somit gefunden 99,98 statt 100.

3. Versuchsreihe.

1 C.C. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0,014307 Grm. metallischen Eisens.

VII. 0,662 Grm. Ferrocyankalium zu 300 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 2 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert, verbrauchten 6,15 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0,663732 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,26 statt 100.

VIII. 0,6245 Grm. Ferrocyankalium zu 600 C.C. Flüssigkeit gelöst mit 6 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 5,8 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0,625959 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,23 statt 100.

IX. 0,8785 Grm. Ferrocyankalium zu 500 C.C. Flüssigkeit gelöst mit 3 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert, verbrauchten 8,15 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0,87958 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,12 statt 100.

Aus den Resultaten der hier angeführten Versuche ergiebt sich ohne Zweifel, dass die Methode mit der angegebenen Modification eine ziemliche Genauigkeit erreichen lässt, denn die Zahl 0,46 als grösste Differenz ist immerhin zulässig. Es ist aus den angeführten Versuchen zugleich zu entnehmen, dass weder die Quantität der zum Ansäuern verwendeten Schwefelsäure, sofern sie nicht unter das Minimum von 1 Grm. auf 0,2 Grm. der Ferrocyanverbindung herabsinkt, noch auch der Grad der Verdünnung, irgendwie einen störenden Einfluss nimmt, sowie, dass auch der zur Bestimmung zu verwendenden Menge der Substanz nicht sehr enge Grenzen gezogen sind. Es ist klar, dass die erörterte Methode auch für die Bestimmung von löslichen Ferridcyanverbindungen Anwendung finden kann, wenn man dieselben durch Reduction vorher in Ferrocyanverbindungen übergeführt hat, und es ist nur zu erwähnen, dass sich zum Zwecke dieser Reduction Natrium-Amalgam weit besser eignet, als die übrigen gewöhnlich vor-

geschlagenen Mittel, von denen Bleioxyd schon wegen der nachherigen Anwendung von Schwefelsäure, selbstverständlich hier ohnediess nicht mit Vortheil angewendet werden kann. Man hat bei Anwendung von Natrium-Amalgam nichts weiter nöthig, als ein paar erbsengrosse Stücke desselben in die, in einem mehr hohen als weiten Gefässe befindliche ferridcyanhaltige Lösung *) einzutragen, wo dann ohne Anwendung von Wärme die Reduction sehr rasch erfolgt, und in längstens 10 Minuten beendet ist.

Da es nach dem Gesagten keiner Schwierigkeit unterliegt, Ferrocyanverbindungen mit Sicherheit maassanalytisch zu bestimmen, so besitzen wir anderseits in diesen, und zwar insonderheit in dem Ferrocyankalium eine schätzenswerthe Substanz zur Ermittlung des Titres einer Chamaeleonlösung. Es eignet sich das Ferrocyankalium hierzu um so besser, als es sich verhältnissmässig leichter rein darstellen lässt als das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, mit dem es die Beständigkeit bei der Aufbewahrung gemein hat, während es vor dem metallischen Eisen und der Oxalsäure das voraus hat, dass es im Gegensatze zu ersterem weniger Zeit und Vorsicht zur Auflösung erheischt, im Gegensatze zu letzterer aber ein weit rascheres und sicheres Titriren zulässt. Ein weiterer nicht zu verkennender Vortheil liegt in dem hohen Aequivalente der Verbindung, das etwa vorkommende Fehler bei der Umrechnung auf Eisen ziemlich klein erscheinen lässt. Berechnet man z. B. aus der oben angeführten Bestimmung III, die die grösste Abweichung von dem richtigen Resultate zeigt, aus der Menge des verwendeten Ferrocyankaliums den Titer des Chamaeleons gegen Eisen, so ist: $\frac{2,7195}{7,5435} = 0,360509$ Eisen und diess getheilt durch die Zahl der verbrauchten C.C. = 15,7, giebt 0,022962 als die einem C.C. der Chamaeleonlösung entsprechende Eisenmenge, während der directe auf Eisen gestellte Titer nach der Correctur = 0,02304 ist. Die aus einer minder genauen Bestimmung berechnete Zahl zeigt dem-

*) Die Reduction muss jedoch immer in neutraler oder beziehungsweise alkalisch reagirender Lösung vorgenommen werden.

nach gegen die durch directe Stellung auf Eisen ermittelte eine Differenz, die, da ihr Werth erst mit der fünften Decimale beginnt, für gewöhnliche Bestimmungen ganz ausser Acht gelassen werden kann. Zum Schlusse sei es mir noch erlaubt, darauf hinzuweisen, dass es zur Vereinfachung der Berechnungen von mit Hilfe von Chamaeleon ausgeführten Bestimmungen sehr vortheilhaft ist, den Werth der Chamaeleonlösung, statt ihn durch die einem C.C. entsprechende Eisenmenge auszudrücken, auf H = 1 zu beziehen und für 100 C.C. zu berechnen. Man hat dann nur nöthig, das Product aus den jeweilig verbrauchten C.C. der Chamaeleonlösung und dem Werthe von 100 C.C. gegen H = 1 mit dem Aequivalente der gesuchten Verbindung zu multipliciren und den Decimalpunkt um zwei Stellen nach links zu rücken, und erfährt ohne Anwendung von Factoren, deren Richtigkeit man doch immer zu controliren bemüssigt ist, die gesuchte Zahl.

L.

Ueber die isomeren Zinnsäuren.

Von

C. F. Barfoed.

(Vidensk. Selsk. Skrift. 5. Baenke, VII.)

Trotz der vielen gründlichen Untersuchungen über die Zinnsäuren sind doch mehrere bemerkenswerthe Eigenschaften derselben noch nicht hervorgehoben und diess geschieht nun von dem Vf. in einem Aufsatz, aus dem wir das Wesentliche mittheilen.

1) *Verhalten gegen Natron.* Nur in einer späteren Abhandlung Frémy's finden wir die Bemerkung, dass ᵇZinnsäure sich anders gegen Natron als gegen Kali verhält, indem sie sich als Natronsalz kaum in Wasser löse. Die anderen Beobachter geben sie als gleiche Weise in Natron wie in Kali löslich an. Der Vf. hat das Verhalten genauer untersucht und giebt als Resultat davon an: *wenn eine ᵇZinnsäurelösung in Säuren durch Kalilauge gefällt wird, so löst sich der Nieder-*

schlag im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auf, nicht so bei Anwendung von Natronlauge. Dieser Satz bedarf jedoch gewisser Einschränkungen. Wird nämlich die klare Auflösung in Kali mit einem weiteren Ueberschuss von Kali in beträchtlicher Menge versetzt, so entsteht auch darin wieder eine Fällung; wird dagegen eine sehr verdünnte Zinnsäurelösung tropfenweis unter Umschütteln mit Natronlauge versetzt, so verschwindet der anfangs entstandene Niederschlag wieder und erscheint erst von Neuem bei mehr Zusatz von Natron, während ein hinreichender Ueberschuss des letztern alle Zinnsäure niederschlägt, namentlich wenn die Lösungen von Haus aus nicht zu verdünnt waren.

Eine klare Zinnsäurelösung in Kali wird selbst durch wenig Natronlauge gefällt. Alle diese Niederschläge lösen sich in reinem Wasser und bilden sich wieder bei Natronzusatz, sie sind aber unlöslich in schwachem Weingeist und diess Mittel benutzte der Vf. zu ihrem Auswaschen.

Der Vf. hat die aus einer klaren salzsauren Lösung der ^{b}Zinnsäure durch Natron ausgefällte, mit Weingeist gewaschene und bei 100^{0} getrocknete Verbindung analysirt und fand darin

86,49	p.C.	Zinnsäure,
4,12	„	Natron,
9,39	„	Wasser (Verlust).

Diess entspricht der Formel $\dot{N}a\,^{b}\ddot{S}n_9 + 8\dot{H}$. Sie bildet weisse harte gummiartige Körner, die gepulvert mit Salzsäure behandelt bei nachherigem Zusatz von Wasser sich lösen. Ob solche Fällungen immer dieselbe Zusammensetzung haben, lässt der Verfasser dahin gestellt, denn nach den bisherigen Erfahrungen scheinen höchst mannichfaltige Proportionen in den zinnsauren Salzen obzuwalten.

Da die Verbindung der ^{a}Zinnsäure mit Natron sich leicht im Ueberschuss von Natronlauge löst, so empfiehlt sich diess Alkali nicht nur als ein qualitatives Unterscheidungsmittel der ^{a}Zinnsäure und ^{b}Zinnsäure, sondern auch als ein quantitatives Trennungsmittel. Im letzteren Falle dürfte es bei dem überaus langsamen Fortgang des Auswaschens mit schwachem Weingeist zweckmässig sein, von der zu untersuchenden Lö-

sung eine bestimmte Zahl C.C. zur Ermittelung des ganzen Zinngehalts, eine andere Zahl C.C. zur Fällung mit Natronlauge und von dem Filtrat, was hierbei resultirt, eine aliquote Menge C.C. zur Zersetzung mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff zu benutzen. Dieses Verfahren ist dem bisherigen der Fällung durch Salzsäure weit vorzuziehen, denn wo diese nichts mehr fällt, bringt Natron noch einen Niederschlag hervor, abgesehen von der Verwandlung, welche starke Salzsäure an ᵇZinnsäure auszuüben vermag.

2) *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* Im Allgemeinen stimmen die Angaben darin überein, dass das Verhalten der beiden Zinnsäuren gegen Schwefelwasserstoff ein und dasselbe sei und nur in Bezug auf die Bezeichnung der Farben wichen sie hie und da von einander ab. Die Einen nennen das Sulfid hellgelb, Andere schmutziggelb. Auch in Bezug darauf weist der Vf. nach, dass das Verhalten der ᵃZinnsäure gegen Schwefelwasserstoff ein anderes ist, als das der ᵇZinnsäure.

A. Die ᵇZinnsäure, durch Salpetersäure dargestellt, schwach getrocknet, mit starker Salzsäure und nachher mit Wasser behandelt, giebt eine Auflösung, die verdünnt durch Schwefelwasserstoffgas nach einiger Zeit einen anfangs ganz weissen Niederschlag giebt, der jedoch bald gelblich, später gelbbraun und bei 24stündigem Stehen in einer verstopften Flasche dunkelbraun wird. Getrocknet ist er anfangs noch dunkler und ganz trocken sieht er geradezu schwarz aus, ist aber in dünnen Platten braunroth durchsichtig und giebt ein braunes Pulver.

Eine concentrirtere und saurere Lösung von ᵇZinnsäure giebt mit Schwefelwasserstoff einen helleren Niederschlag, der so schön gelb sein kann, wie die Fällung der ᵃZinnsäure, aber unter der Flüssigkeit allmählich dunkler wird und schliesslich in's Braungelbe übergeht.

Diese Niederschläge bestehen stets aus wechselnden Mengen Schwefel und Zinn, in denen jedoch niemals 2 At. Schwefel auf 1 At. Zinn, sondern weniger enthalten ist. Ausserdem enthalten sie stets schwankende Quantitäten von ᵇZinnsäure, je nachdem die Lösung stark oder schwach, ver-

dünnt oder concentrirt, kalt oder warm gefällt wurde. Chlor ist in ihnen nicht zu finden, wenn sie nur einige Zeit unter der Flüssigkeit verweilt haben. Der Vf. sieht sie an als Gemenge, nicht als Verbindungen von $xSnS_2 + ySnO_2$.

Mit Natron geben sie keine klaren Auflösungen, sondern hinterlassen einen reichlichen weissen Rückstand von [b]zinnsaurem Natron, es sei denn, dass sie sehr verdünnt tropfenweis mit Natronlauge geschüttelt werden (s. oben). Das Filtrat davon fällt bei Zusatz von Salzsäure hellgelb und der Niederschlag verhält sich in seiner Leichtlöslichkeit wie das Sulfid der [a]Zinnsäure. — Ammoniak löst jene Schwefelwasserstofffällungen beim Erwärmen ziemlich leicht, Salzsäure fällt daraus einen nicht klar in Natronlauge löslichen Niederschlag. — Kali verhält sich ungefähr wie Ammoniak.

Salzsäure löst die Fällungen, wenn sie frisch dargestellt und schnell ausgewaschen waren, nicht vollständig, sonst aber in der Wärme leicht und diese Lösung enthält dann mehr [a]Zinnsäure als [b]Zinnsäure.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammon (farbloses) löst den Niederschlag in der Wärme leicht, bevor diess aber geschieht, sammelt sich erst ein reichlicher weisser Niederschlag am Boden an, der wohl nichts als [b]Zinnsäure ist. Ist das Ganze gelöst, so fällt Salzsäure einen in Farbe und theilweiser Unlöslichkeit in Natron mit dem ursprünglichen übereinstimmenden Niederschlag.

Beim Auswaschen oxydirt sich der Niederschlag nicht unbeträchtlich und vermindert demgemäss fortdauernd seinen Schwefelgehalt.

Die Entstehung des weissen Niederschlags ([b]Zinnsäure), welcher sich dem Schwefelzinn beimengt, beruht augenscheinlich auf der Neigung, welche die salzsaure Lösung der [b]Zinnsäure für sich allein besitzt, beim längeren Stehen sich in ihre beiden Bestandtheile zu zerlegen und diess geschieht nur schneller in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit, wie sich der Vf. durch besondere Versuche überzeugt hat. Dazu kommt der grosse Widerstand, den die Zinnsäure überhaupt für die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff darbietet, denn man kann [b]Zinnsäure Tage lang mit Schwefelwasserstoffwasser

hinstellen und schütteln, ehe sie sich nur zu kleinem Theil in Schwefelmetall umsetzt.

B. Behandelt man frisch bereitete nicht zu schwache Lösung von flüchtigem Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff, so entsteht bald der bekannte lichtgelbe Niederschlag, der sich Jahre lang so erhält. Enthält die Zinnlösung nicht freie Säure, so fällt der Schwefelniederschlag rothgelb oder orangeroth aus. Aeltere Zinnchloridlösungen, die schon einen Theil ᵇZinnsäure enthalten, liefern mehr schmutzig oder braungelbe Niederschläge.

Wird zu viel einer etwas starken Zinnchoridlösung nur wenig Schwefelwasserstoff gebracht, so entsteht kaum gelbe Färbung und kein Niederschlag, aber dieser erscheint sofort reichlich nach Zusatz von Salzsäure.

Sehr schwache und von Säure freie Zinnchloridlösung giebt bei Einwirkung von wenig Schwefelwasserstoff anfangs einen weissen Niederschlag, wie die salzsaure ᵇZinnsäurelösung, aber beim Auswaschen wird der Niederschlag gelb.

Ausgewaschen und feucht löst sich der Schwefelniederschlag der ᵃZinnsäure leicht und klar in allen Alkalien, ebenso in erwärmter schwacher Salzsäure und diese Lösung hat alle Reactionen der ᵃZinnsäure: löslich im Ueberschuss von Natron, nicht fällbar durch Ammoniak nach Weinsäurezusatz, nicht gelbgefärbt durch Zinnchlorür.

Beim Trocknen dieses ausgewaschenen Schwefelzinns erhält sich die hellgelbe Farbe, so lange es noch einigermassen feucht ist, wenn es aber ganz trocknet wird es dunkler und schliesslich schwarzbraun, in dünnen Lamellen schön rothbraun durchsichtig. In der Wärme getrocknet erscheint es fast schwarz in Stücken, hellbraun als Pulver. Dabei riecht es fortdauernd nach Schwefelwasserstoff.

Auch dieser Niederschlag besteht nicht aus reinem Zinnsulfid, wie man bisher stets annahm, sondern ist vermengt mit ᵃZinnsäure.

Diess beweist der Vf. durch eine Anzahl Analysen, in denen der Schwefelgehalt für 59 Th. Zinn zwischen 25,1 und 30,9 schwankt und kein Chlorgehalt sich vorfindet. Auch hier sind es Gemenge von SnS_2 mit $^aSnO_2$, nicht chemische

Verbindungen. Da nach Frémy schon beim gewöhnlichen Trocknen die [a]Zinnsäure theilweis in [b]Zinnsäure übergeht, so besitzen jene getrockneten Schwefelniederschläge in der Regel auch die Eigenschaft, nicht ganz in Natronlauge löslich zu sein.

3) *Verhalten der [b]Zinnsäure gegen Salzsäure.*

Zu den älteren Angaben von Berzelius und H. Rose über diesen Gegenstand macht der Vf. einige Berichtigungen, welche in Folgendem bestehen. Die gelbe Farbe, welche Berzelius an der mittels Salpetersäure dargestellten und nachher mit Salzsäure behandelten Zinnsäure hervorhebt, zeigt sich nur an der Lösung und rührt entweder von unwesentlichen Beimengungen an Eisen und Kupfer her, oder von einem Rückhalt an Salpetersäure, die mit der nachher aufgegossenen Salzsäure Chlor entwickelt. Die reine Zinnsäure löst sich völlig farblos.

Die Ansicht Rose's, dass 1 Aeq. Zinnsäure zu seiner Auflösung mindestens 2 Aeq. Chlorwasserstoff bedürfe, ist nicht richtig, denn des Vfs. Versuche lehren, dass manchmal 2 Aeq. [b]$\ddot{S}n$ in 1 Aeq. HCl, manchmal 5$\ddot{S}n$ in 4HCl gelöst waren. Auch ist es nicht nöthig, wie Rose angiebt, um eine klare Auflösung zu erhalten, die [b]Zinnsäure mit Salzsäure zu erwärmen, im Gegentheil ist man dann stets in Gefahr, die [b]Zinnsäure mehr oder weniger ganz zu verlieren,

Es hat nämlich der Vf. die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, *dass unter Umständen die [b]Zinnsäure in Berührung mit Chlorwasserstoff in [a]Zinnsäure übergeht.* Diese Thatsache erklärt einerseits die oben erwähnten Abnormitäten im Verhalten der salzsauren [b]Zinnsäurelösungen gegen Schwefelwasserstoff, andererseits die Angaben in den alten Versuchen Berzelius' und H. Rose's, wonach bei Destillation der [b]Zinnsäure mit Salzsäure schliesslich Zinnchlorid überdestillirt. Der Vf. hat nun über die Modalitäten, welche diese Umwandlung betreffen, eine Reihe von Versuchen angestellt und sich in diesen zur Scheidung der [a]Zinnsäure von der [b]Zinnsäure hauptsächlich der Natronlauge (s. oben) bedient.

Aus seinen Versuchen ergaben sich folgende Schlüsse:

a) in Bezug auf die Temperatur: bei verschiedenen Lö-

sungen, die gleiche Mengen Zinnsäurehydrat und Salzsäure enthalten und gleiche Zeit digerirten, fanden sich in der Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 7,7 p.C., bei 55° C. 34,8 p.C. und bei 100° 75,8° p.C. in [a]Zinnsäure verwandelt;

b) in Bezug auf die Menge der Salzsäure: mit zunehmender Menge der letzteren steigt unter sonst gleichen Umständen die Quantität der umgewandelten [a]Zinnsäure;

c) in Bezug auf die Zeit: digerirt man gleiche Mengen [b]Zinn- und Salzsäure, das eine Mal 1 Tag, das andere Mal 2 Tage bei derselben Temperatur, so verwandeln sich im ersten Falle 25,2 p.C., im zweiten 34,8 p.C. in [a]Zinnsäure;

d) die nähere Beschaffenheit des Zinnsäurehydrats ist aber von besonderer Wichtigkeit: wird nämlich das Hydrat etwa 24 Stunden bei 100° getrocknet und dann mit Salzsäure behandelt, so verwandelt sich von ihm weit weniger in [a]Zinnsäure als von dem ungetrockneten Hydrat unter sonst gleichen Umständen.

Aus allen zuletzt angeführten Versuchen liess sich daher die Vermuthung entnehmen, dass bei gehöriger Anwendung aller für die Umwandlung in [a]Zinnsäure förderlichen Umstände eine völlige Umwandlung möglich sein müsse und diess ist dem Vf. auch gelungen. Es liess sich 1 Grm. [b]Zinnsäurehydrat mit 35 Grm. starker Salzsäure in 5—6 Tagen bei 100° vollständig in [a]Zinnsäure überführen.

Eine Auflösung von reiner salzsaurer [b]Zinnsäure ist äusserst geneigt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder zu zersetzen, namentlich, wenn sie keinen Ueberschuss an Säure enthält oder sehr verdünnt ist. Auch im ungelösten Zustande zersetzt sich die salzsaure Verbindung, z. B. wenn man sie nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure (um die [a]Zinnsäure zu entfernen) einige Tage auf dem Filter verweilen lässt. Sie löst sich alsdann nicht mehr vollständig in Wasser; wird sie aber nachher mit starker Salzsäure einen Augenblick geschüttelt, so bewirkt Zusatz von Wasser klare Auflösung.

Da die Verbindung der [b]Zinnsäure mit Chlorwasserstoff schwer, die der [a]Zinnsäure leicht in starker Salzsäure sich löst, so enthält selbstverständlich die über dem Niederschlag

von [b]Zinnsäure stehende Salzsäure vorzugsweise [a]Zinnsäure gelöst; das zeigen auch alle Reactionen dieser Flüssigkeit. Der Rückstand, welcher bei der Destillation der letzteren hinterbleibt, enthält die in Salzsäure gelöst gewesene [b]Zinnsäure, während die umgewandelte [a]Zinnsäure als flüchtiges Zinnchlorid überdestillirt ist.

LI.

Ueber die Verbindungen des Magnesiums.

J. Parkinson hat eine Reihe von Versuchen über Legirungen des Magnesiums und Verbindungen des Metalls mit gewissen Metalloiden angestellt, deren Hauptresultate folgende sind (Journ. Chem Soc. [2] 5, 117).

Die Legirungen des Magnesiums darzustellen hat grosse Schwierigkeiten theils wegen der leichten Flüchtigkeit des Metalls in hohen Temperaturen, theils wegen der leichten Oxydirbarkeit. Der Vf. wählte daher entweder das Zusammenschmelzen in einem Strom Wasserstoff, oder unter Flussmitteln von Flussspath und Kochsalz oder Kryolith. Dabei erfordert es besondere Kunstgriffe, das spec. leichte Metall unter die Oberfläche des schweren zu bringen und der Vf. hat die zu diesem Zweck ausgesonnenen Handgriffe und Vorrichtungen genau beschrieben. Man sehe darüber das Original nach.

Im Allgemeinen sind die mühevollen Versuche nur mit einem sehr kärglichen Resultat herausgekommen, was er selbst mit den Worten ausspricht: „keine der Magnesiumlegirungen verheisst irgend eine praktische Anwendbarkeit in den Künsten.“ Aber auch die chemischen Eigenschaften sind nicht derartig, dass man auf Grund derselben eine besondere Anwendung auf dem chemischen Gebiet sich versprechen könnte.

Die Metalle, mit denen der Vf. Legirungen dargestellt hat, sind Quecksilber, Natrium, Zinn, Cadmium, Wismuth, Blei, Zink, Antimon, Silber, Platin, Kupfer, Gold, Aluminium; nicht möglich war es, das Magnesium mit Eisen, Kobalt und

Nickel zu legiren, dagegen liess sich Nickel gleichzeitig mit Kupfer und Magnesium vereinigen. Diese letztere Legirung ist die einzige, welche der Vf. quantitativ untersucht hat (65,63 Cu, 28,24 Ni, 6,34 Mg), von allen übrigen giebt er nur die Verhältnisse an, in denen er die Mischung machte.

Im Allgemeinen lässt sich über die Legirungen Folgendes sagen: Die weissen Metalle ändern sich in der Farbe nicht wesentlich, ausgenommen, wenn der Betrag des Magnesiums ein sehr grosser ist, wie bei gewissen Zinn-, Silber- und Bleilegirungen. Der Bruch ist mehr oder weniger krystallinisch, die Härte etwas grösser als die des Magnesiums oder der damit vereinigten Metalle. Alle sind äusserst spröde, selbst die dreifachen von Gold, Silber, Magnesium und von Nickel, Kupfer, Magnesium. An der Luft laufen sie mehr oder weniger schnell an und Wasser zersetzen sie mehr oder weniger leicht. Die spec. Gew. hat der Vf. nur von zwei Legirungen angeführt, nämlich Zinn mit 10 p.C. Magnesium geschmolzen = 5,2 spec. Gew. und Kupfer mit 15 p.C. Magnesium = 5,95 spec. Gew.

Die Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel, Phosphor und Arsenik zeichnen sich durch ihre merkwürdige Unbeständigkeit aus. Sie zerfallen an der Luft bald zu Pulver, nur das Schwefelmagnesium ist ein wenig stabiler.

Die *Phosphorverbindung*, welche in 3 Versuchen für je 3 Grm. Magnesium 2,45, 1,98 und 2,08 Gewichtsvermehrung erfahren hatte, war schwer schmelzbar, hart, brüchig, faserig, krystallinisch und dunkelbraun. An der Luft lief sie sofort an, wurde bräunlich schwarz, dann braun, gelblich, strohgelb und schliesslich ein grauweisses Pulver, welches fortdauernd nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoff aushauchte. Löst sich völlig in Salzsäure. Die Angaben Blunts (dies. Journ. **96**, 209), welche mit den eben angeführten nicht übereinstimmen, lassen vermuthen, dass das schwarze, pulverige, sehr beständige angebliche Phosphormagnesium nichts als Kohle, mit etwas Phosphormagnesium gemengt, gewesen sei. Später hat der Vf. seine Versuche über Phosphormagnesium wiederholt (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 309) und bestätigt gefunden, dass Phosphordampf das Magnesium in dunkler Roth-

gluth nur schwer angreift und wenn Kohlensäure anwesend ist, früher die Abscheidung von Kohle und Oxydation des Magnesiums eintritt, als seine Verbindung mit Phosphor. Amorpher Phosphor und Magnesiumfeilspähne, schnell zur Rothgluth erhitzt, verbinden sich unter lebhafter Reaction zu einer stahlgrauen, schwer schmelzbaren, harten und spröden Masse, die Wasser sofort unter Phosphorwasserstoffentwickelung zersetzt, in Salzsäure ebenso sich löst und an der Luft sich rasch verändert. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel Mg_3P, also dieselbe, welche Blunt aufstellt.

Schwefelmagnesium erhielt der Vf. als schlackige, braunschwarze, harte und brüchige Masse, untermengt mit etwas Magnesia und Feilspähnen des Metalls. Es haucht an der Luft Schwefelwasserstoff aus, löst sich theilweis in Wasser mit gelber Farbe, aber die Lösung setzt am Licht Schwefel ab und entfärbt sich.

Arsenmagnesium, worin auf 3 Grm. Mg, 6,2 Grm. As fixirt waren, bildete eine harte, chocoladenbraune, spröde Masse mit feinkörnigem Bruch und dunklem Glanz. Sie zerfiel in wenigen Stunden zu einem schwarzbraunen Pulver. Erhitzt man Magnesium mit seinem 5—7fachen Gewicht Arsen plötzlich, so treten Explosionen ein.

Verhalten des Magnesiums gegen Oxyde. Reiner Kalk wird in Rothgluth durch Magnesium zu einem strohgelben Pulver reducirt, welches übel riecht und Wasser langsam zersetzt.

Reine Thonerde veranlasst eine lebhafte Verbrennungserscheinung und liefert ein braunes, Wasser stark zersetzendes Pulver, welches in Salzsäure fast erglüht.

Chromoxyd giebt ebenfalls unter heftiger Reaction ein schwarzes, Wasser zersetzendes Pulver, zugleich einen silberweissen, glänzenden Ueberzug auf dem Glas.

Titansäure liefert unter heftigem Erglühen ein bläulich schwarzes Pulver, welches an der Luft erhitzt wie Zunder verbrennt und sich nicht in Salzsäure löst.

Kieselsäure reagirt lebhaft und bildet ein braunes oder bläulichschwarzes Pulver, welches in Salzsäure Kieselwasserstoff entwickelt. In concentrirter Schwefelsäure entwickelt

das Pulver erst dann selbstentzündliches Gas, wenn es mit einem Glasstab gerieben wird.

Kohlenoxyd, Kohlensäure und kohlensaure Salze werden durch Magnesium unter Abscheidung von Kohle (Lampenruss gleichend) zersetzt. Das Product zersetzt das Wasser nicht. In Leuchtgas geglüht, nimmt Magnesium an Gewicht zu und bildet eine Masse, die ein stinkendes Gas unter Wasser entwickelt. Grubengas scheint ganz ohne Wirkung auf Magnesium zu sein. Mit Benzol bildet sich eine schwarze Masse, die bei Einwirkung von Salzsäure Kohle abscheidet.

Schweflige Säure wird in Rothgluth sehr heftig durch Magnesium zersetzt unter Abscheidung von Schwefel.

LII.

Reactionen der Kalk- und Magnesiasalze.

In weiterem Verfolg seiner Experimente über diesen Gegenstand, worüber wir früher (dies. Journ. **85**, 59) Mittheilung machten, ist J. St. Hunt zu nachstehenden Ergebnissen gelangt (Sill. Amer. Journ. [2] **42**, Nr. 124, p. 49).

Da die in der erwähnten früheren Mittheilung unter 1) angeführte Reaction auch bei Anwendung von neutralem kohlensauren Natron eintritt, so muss nothwendig die wasserhaltige kohlensaure Magnesia bei gewöhnlicher Temperatur die löslichen Kalksalze zersetzen. In der That thut sie diess, wie directe Versuche nicht nur mit Gyps und Chlorcalcium, sondern auch mit zweifach kohlensaurem Kalk zeigten.

Wenn die Chloride des Calciums und Magnesiums, in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, mit Natronbicarbonat versetzt werden, so entstehen übersättigte Lösungen, die bei gewöhnlicher Temperatur 3,4 — 4,1 Grm. kohlensauren Kalk im Liter enthalten. Nach einigen Stunden jedoch scheidet sich der grösste Theil des Kalkcarbonats krystallisirt aus und die Lösung enthält nur noch 0,8 Grm. im Liter. Eben so verhält sich reines kohlensaures Wasser.

Bekanntlich verhüten Alkalichloride und Chlorcalcium die Ausfällung des kohlensauren Kalks und lösen gefällten

wieder auf (Berthollet und Storer) und ebenso verhindern Kali-, Natron- und Magnesiasalze die Ausfällung der kohlensauren Magnesia (H. Rose, Longchamp). Von diesen Thatsachen aus hat der Vf. versucht, aus solchen Lösungen, die frei sind von überschüssiger Kohlensäure, die Abscheidung von Dolomit zu bewerkstelligen. Zunächst wurde das Verhalten von neutralem Chlorcalcium und neutralem Natroncarbonat zu einander geprüft.

Der Niederschlag, welcher auf diese Weise entsteht, ist frisch genommen leicht löslich im Ueberschuss von Chlorcalcium oder Bittersalz. Im letzteren Fall enthält die Lösung, abgesehen von der äquivalenten Menge gebildeten Chlornatriums 0,8—1,2 Grm. $Ca\ddot{C}$ und 1 Grm. $Mg\ddot{C}$ im Liter. Eine etwas Kochsalz und Bittersalz enthaltende Lösung von Chlormagnesium kann 1 Grm. kohlensauren Kalk im Liter aufnehmen. Derartige Lösungen reagiren alkalisch und sind von erheblicher Beständigkeit. Nach einiger Zeit setzen sie jedoch kleine Krystalle wasserhaltigen Kalkcarbonats ab und nach 8—10 Tagen enthalten sie nur noch Magnesia. Kocht man die frisch dargestellte Lösung, so scheidet sich kohlensaure Magnesia mit etwas Kalk aus und beim Verdampfen zur Trockne findet sich noch ein Theil lösliches Kalksalz im Rückstand. Die erwähnten Krystalle bestehen aus $C_2Ca_2O_6 + 10\dot{H}$. — Krystallinischer kohlensaurer Kalk löst sich in Bittersalzlösungen nur bei Einleiten von Kohlensäure (dies. Journ. 85, 59) und zwischen dieser Lösung und der eben erwähnten ist ein wesentlicher Unterschied in Bezug auf die Natur des gelösten Kalkcarbonats, denn Alkohol schlägt aus ersterer Gyps nieder (a. a. O.), aus letzterer kohlensauren Kalk.

Unter den beschriebenen Umständen löst sich kohlensaure Magnesia noch reichlicher als das Kalksalz, nämlich im Betrag von mehr als 5 Grm. im Liter, wenn darin 6 p.C. Bittersalz und etwas Kochsalz gelöst sind. Diese stark alkalische Lösung giebt erhitzt einen reichlichen Niederschlag, der sich aber beim Erkalten fast ganz wieder löst, und es ist überhaupt nicht möglich, Bittersalzlösung durch Kochen von beigemengter kohlensaurer Magnesia zu befreien. Daher die

bekannten Erscheinungen, dass solche Lösungen Silber- und Kupfersalze fällen und alkalisch reagiren, während eine basisch schwefelsaure Magnesia gar nicht entsteht, wenn man Bittersalzlösung mit ein wenig Natronlauge fällt.

Aus den erwähnten Versuchen ergiebt sich, dass aus übersättigten Lösungen von Kalk- und Magnesia-Carbonat unter 100° C. kein Dolomit sich bildet, sondern nur wasserhaltige Carbonate. Dass diese aber in Temperaturen von 120—180° C. sich theilweis in Dolomit umbilden, hat der Vf. schon früher gezeigt (dies. Journ. a. a. O.), und zwar sind die günstigsten Bedingungen diese: man fällt eine Auflösung reinsten Dolomits in Salzsäure durch einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron und erhitzt den amorphen Niederschlag allmählich im zugeschmolzenen Rohr bis 130°, indem letztere Temperatur 1—2 Stunden erhalten wird.

Als bestes Mittel, den kohlensauren Kalk von Dolomit zu trennen, hat der Vf. die nach Karsten's Vorgang empfohlene Essigsäure benutzt und zwar in der Verdünnung von 3 Vol. Eisessig auf 97 Vol. Wasser.

Gelegentlich dieser Versuche stiess der Vf. auf neue wasserhaltige Verbindungen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia.

Fällt man die salzsaure Lösung eines reinen Dolomits (von Galt in West-Canada) mit reinem einfach kohlensaurem Natron und erhitzt den Teig bis 65 oder 80° C., so wird dieser bald zu einer weissen dichten Körnermasse, unter dem Mikroskop durchscheinende perlglänzende Kugeln strahliger Structur darstellend. Diese Substanz, welche von verdünntem Essig äusserst langsam angegriffen wird, verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in eine krystallinische Masse und diese besteht in 100 Theilen aus

$\dot{Ca}\ddot{C}$	37,74	36,98
$\dot{Mg}\ddot{C}$	31,38	31,06
$\dot{Na}\ddot{C}$	2,18	2,18
$\dot{H}$	28,70	29,78 (aus Verlust)

Diess entspricht mit Uebergehung des kohlensauren Natrons etwa der Formel $C_2CaMgO_6 + 5\dot{H}$.

Fällt man eine salzsaure Lösung des Dolomits mit unzu-

reichender Menge kohlensauren Natrons, so krystallisirt nach längerer Zeit eine Gruppe harter glasiger Prismen, die aus

51,30	50,52	kohlensaurem Kalk,
29,97	30,09	kohlensaurer Magnesia,
18,73	19,39	Wasser

bestehen, was ungefähr 10 At. $\dot{Ca}\ddot{C}$, 7 At. $\dot{Mg}\ddot{C}$ und 21 $\dot{H}$ entspricht.

Die Entstehung des Bittersalzes in der Natur pflegt man nicht selten aus einer Wechselwirkung von Gyps und Dolomit herzuleiten (Haidinger, Suckow); aber die directen Versuche des Vfs. sind dieser Annahme durchaus entgegen. Aber die wasserhaltigen Magnesiacarbonate oder Brucit und dgl. setzen sich mit Gyps sehr leicht um, ebenso mit dem Eisenvitriol. Manche Magnesiakalksteine enthalten solch wasserhaltiges Carbonat und können daher Anlass zu Bittersalzauswitterungen geben.

LIII.

Notizen.

1) Darstellung des Berberins aus Coscinium fenestrat.

Aus dieser in den Wäldern Ceylons und anderwärts in Ostindien sehr häufig vorkommenden Menispermee, welche schon früher J. D. Perrins zur Extraction des Berberins benutzt hat, gewinnt man nach Stenhouse (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 187) leicht an $1^1/_2$—$3^1/_2$ p.C. Berberin.

Man bereitet aus 1 Th. Bleizucker, in 3 Th. Wasser gelöst, unter Kochen einen dicken Brei von Bleiessig, indem allmählich 1 Th. fein präparirter Bleiglätte eingetragen wird. Dann setzt man 100 Th. Wasser zu, kocht und trägt 20 Th. fein zerkleinertes Columboholz ein. Nach etwa 3stündiger Digestion wird das Gemisch auf ein Sackfilter geworfen und das rückständige Holz noch zweimal mit derselben Menge Wasser gekocht. Die erste stärkste Flüssigkeit concentrirt man, bis dunkelbraune Nadelbüschel von Berberin anschiessen und die Mutterlauge davon giebt beim Ansäuern mit Salpetersäure nach 24 Stunden den Rest des Berberins als Nitrat.

Dieses letztere kann man mit Ammoniak, aber besser durch Kalkhydrat zersetzen.

Behufs der Reinigung des rohen Berberins löst man es in kochendem Wasser, fügt Bleiessig hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht, und filtrirt heiss. Das Filtrat erstarrt meist zu einem gelben Krystallbrei, den man auf ein Filztuch wirft, abpresst, in heissem Wasser löst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die heisse, vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit giebt, mit Essigsäure angesäuert, hellgelbe Nadeln fast reinen Berberins. Um sie ganz rein zu erhalten, genügen ein paar Umkrystallisirungen aus kochendem Wasser. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das Berberin völlig unlöslich.

In dem Columboholz scheint das Berberin mit einer organischen Säure verbunden zu sein zu einem sehr schwer löslichen Salz, welches aber durch Bleiessig leicht zerlegt wird und fast den Gesammtgehalt des Berberins an Wasser abgiebt.

Auf ähnliche Art hat auch der Vf. jüngst das Theïn aus dem Thee gewonnen.

---

2) Einige Begleiter des Kryoliths.

In einer Schiffsladung dieses Minerals hat G. Hagemann ein Paar neue aufgefunden, die er mit dem Namen dimetrischer Pachnolith und Arksutit bezeichnet (Sill. Amer. Journ.]2] **42**, 93).

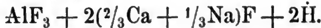
Der *dimetrische Pachnolith* ähnelt dem von Knop mit dem Namen Pachnolith belegten, ebenfalls den Kryolith begleitenden Mineral. Wahrscheinlich ist er dasselbe, welches J. Thomsen zuerst beobachtet hat.

Es krystallisirt der Pachnolith in quadratischen Pyramiden und Prismen, die deutlich basische Spaltbarkeit besitzen. Farbe weiss mit röthlichem Stich, Glanz lebhaft. Spec. Gew. 2,74—2,76, Härte gleich der des Kryoliths. Im Kolben giebt er saures Wasser, welches Glas ätzt, schmilzt leichter als Kryolith zu klarem Glas. Gepulvert wird er leicht durch Schwefelsäure zersetzt. Die Analyse, welche durch Zersetzung des Minerals mit Kieselerde und den Car-

bonaten von Kali und Natron bewerkstelligt wurde, ergab als Resultat

Fluor	50,08
Alumin . . .	14,27
Natrium . . .	7,15
Calcium . . .	14,51
Wasser . . .	9,70
Kieselerde . .	2,0

annähernd der Formel



$$AlF_3 + 2(^2/_3Ca + ^1/_3Na)F + 2\dot{H}.$$

Die Kieselsäure ist nicht unterzubringen in der Formel, der Vf. hält sie gar nicht zum Mineral gehörig.

Der *Arksutit* ist ein weisses krystallinisch körniges Mineral von hohem Glanz und nach einer Richtung leicht spaltbar. Härte wie die des Kryoliths. Spec. Gew. 3,029—3,175. Schmelzbar in Rothgluth ohne Wasser abzugeben. Zusammensetzung:

Fluor	51,03
Alumin . . .	17,87
Natrium . . .	23,00
Calcium . . .	7,01
Feuchtigkeit .	0,57
Unlösliches . .	0,74

Diess entspricht der Formel $2(Ca,Na)F + AlF_3$.

Beide Mineralien, welche vielleicht Zersetzungsproducte des Kryoliths sind, finden sich in der Nähe von Iviktant beim Arksut-Fjord, im südlichen Grönland.

---

3) Einige Reactionen der Jodwasserstoffsäure.

Als Chapman die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf salpetrigsaure Aetherarten prüfte, fand er, dass sich Stickoxyd entwickele. Indem er letzteres in Eisenchlorürlösung auffing und bestimmte, so ergab sich, dass nicht aller Stickstoff in Gestalt von Oxyd austrat. Es wurde daher die rückständige Flüssigkeit auf Ammoniak untersucht und in der That fand sich der Rest des Stickstoffs als Ammoniak vor. Es fragte sich nun, ob die Jodwasserstoffsäure Stickoxyd in Ammoniak zu verwandeln fähig sei und auch dieses bestätigte der Versuch. Die Menge des im Ammoniak enthaltenen

Stickstoffs betrug ungefähr $^2/_5$ von dem in Gestalt von Stickoxyd ausgetretenen.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die salpetersauren Aetherarten ist weniger energisch, als die auf die salpetrigsauren. Doch werden auch sie in der Wärme ziemlich leicht zersetzt und zwar unter denselben Erscheinungen wie die andern. (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 166).

---

4) Oxydation der Ameisensäure.

Während E. T. Chapman in seinen früheren Versuchen über begrenzte Oxydation (s. vorhergehenden Aufsatz) beobachtete, dass durch eine schwefelsaure Lösung von Kalibichromat die Essigsäure, Propion-, Butter- und Valeriansäure nicht verändert wurden, hat er sich durch directe Experimente überzeugt, dass unter solchen Umständen die Ameisensäure völlig zerstört wird. (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 289).

Die dabei entstehenden Producte sind natürlich Kohlensäure und Wasser und die dabei aufgefangene Kohlensäure gab ganz nahe die theoretisch erforderliche Menge, auch stimmte der verbrauchte Sauerstoff der Chromsäure gut damit überein.

Aus dieser Thatsache erklärt sich eine andere, dass man nämlich bei Darstellung der Ameisensäure, sei es durch Oxydation des Glycerins mit chromsaurem Kali, sei es durch Oxydation von Stärke, Zucker etc., bisweilen Ameisensäure gewinnt, bisweilen aber auch keine Spur derselben.

LIV.

Quantitative Analyse durch begrenzte Oxydation.

Bestimmung des dabei verbrauchten Sauerstoffs.

In dem weitern Verlauf ihrer Versuche, die wir früher mittheilten (dies. Journ. **101**, 94) haben Chapman und Smith dasselbe Verfahren angewendet auf die Oxydation der Milchsäure und Diäthoxalsäure (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 173), jedoch mit einigen Abänderungen bezüglich der Wahl der Apparate in dem einen und andern Fall.

Bei der Oxydation der Milchsäure (als Barytsalz angewendet) mit einer 10procentigen Kalibichromatlösung erhielten sie 7,7 p.C. Kohlenstoff in der Gestalt von Kohlensäure. Diese Summe beträgt $^1/_3$ des Gesammt-Kohlenstoffgehalts der Milchsäure, die andern $^2/_3$ schieden in der Gestalt von Aldehyd aus, wie diess ja schon vor langer Zeit Liebig bei der Oxydation der Milchsäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure ebenfalls beobachtet hatte. Den indirecten Nachweis für die Bildung des Aldehyds führten die Vff. dadurch, dass sie eine bestimmte Menge milchsauren Baryts im zugeschmolzenen Rohr mit der Kalibichromatlösung behandelten und das Oxydationsproduct abdestillirten, wobei sie Essigsäure erhielten. Es befinden sich demnach nach den Vff. in der Milchsäure die Elemente so vertheilt, wie diess Frankland und Duppa angenommen haben, nämlich als in einer Oxalsäure, deren 1 Aeq. Θ durch Methyl und Wasserstoff vertreten ist



Die Diäthoxalsäure, welche die Vff. einer ähnlichen Oxydation unterwarfen, bereiteten sie auf eine bequemere und ausgiebigere Weise als Frankland und Duppa, indem sie in das Gemenge von Jodäthyl und Oxaläther höchst fein granulirtes Zink und ein wenig in Aether gelöstes Zinkäthyl eintrugen und höchst vorsichtig erst abkühlten, dann sehr mässig erwärmten und schliesslich destillirten. Der bei 175°

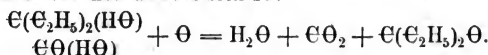
siedende diäthoxalsaure Aether wurde durch Kalilauge zersetzt, die Lösung durch Schwefelsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung der Säure durch Destillation vom Aether befreit, wobei die Säure als Syrup hinterblieb. Dieser gab im Exsiccator weisse Krystallmassen.

Bei der Oxydation der Diäthoxalsäure, welche in einem gewogenen Apparat vorgenommen wurde, um die entstehende Kohlensäure durch den Verlust zu ermitteln, stellte es sich heraus, dass vom Gesammtkohlenstoff $^1/_6$ in Gestalt von Kohlensäure wegging. Dabei destillirte in das Zwischengefäss eine gelbliche flüchtige sehr durchdringend riechende Flüssigkeit über, die 101° Siedepunkt und alle von Wanklyn für das Propion angegebenen Eigenschaften besass. Durch Oxydation in zugeschmolzenem Rohr lieferte sie Propionsäure und Essigsäure. Die Menge des erhaltenen Propions betrug 65,7 p.C. der angewandten Diäthoxalsäure, die Menge der aus ihm durch Oxydation erhaltenen gemischten Barytsalze der Propion- und Essigsäure 310,5 p.C. Da in diesem 50,94 p.C. Baryum enthalten sind und diese Menge 2 Aeq. H entspricht, so berechnet sich der Kohlenstoff des Propions in folgender Weise:

Barytsalze	310,5	darin	158,16 Ba
dem Ba entsprechendes Aeq. H	2,31	und	73,79 O
	312,81		231,95 Ba + O
ab Ba + O	231,95		
bleibt an CH_2	80,86		

$$\frac{CH_2 . 6}{7} = C = 69,30 \qquad \text{Ber. } 69,76$$

Die Diäthoxalsäure, $C_6H_{12}O_3$, welche nach Frankland und Duppa die Formel $\left.\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\\COHO\end{matrix}\right\}HO$ besitzt, entlässt also bei der Oxydation die Gruppe Oxatyl in Gestalt von Kohlensäure, die diäthylirte Oxatylgruppe in Gestalt von Propion. Und diess veranschaulicht sich so:

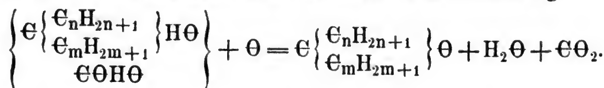


$$\begin{matrix}C(C_2H_5)_2(HO)\\CO(HO)\end{matrix} + O = H_2O + CO_2 + C(C_2H_5)_2O.$$

Ueberdiess haben die Vff. noch eine Elementaranalyse

des *Propions* angestellt, welche 69,58 p.C. Kohlenstoff (berechnet 69,76) ergab und beschreiben das über Chlorcalcium getrocknete Präparat mit folgenden Eigenschaften: blass strohgelb oder farblos, eigenthümlich duftig von Geruch, spec. Gew. = 0,8145 bei 0° C. (Wasser von + 4° = 1); 0,8015 bei + 15° C., Siedepunkt constant. 101° C., wird nicht leicht von Oxydationsmitteln angegriffen. Löslich in etwa 24 Th. Wasser, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether.

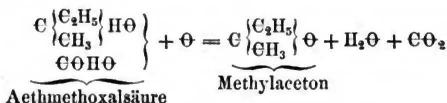
Dieses Oxydationsverfahren haben die Vff. weiterhin (Journ. Chem. Soc. ib. p. 296) auch auf andere Glieder der Milchsäurereihe angewendet und sie glauben aus ihren Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die nach Frankland und Duppa sogenannten primären Milchsäuren d. h. solche, die wie die Milchsäure Wasserstoff und ein Alkoholradical enthalten, bei der Oxydation neben Kohlensäure nur ein Aldehyd liefern, dass dagegen die sogenannten secundären Säuren d. h. solche, die zwei Alkoholradicale enthalten, Ketone liefern. Sie veranschaulichen diess durch die Gleichung

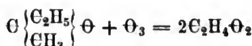


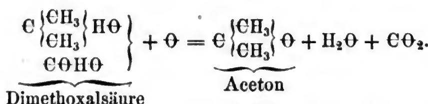
$$\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \end{matrix}\right\} HO \\ COHO \end{matrix}\right\} + O = C\left\{\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \end{matrix}\right\} O + H_2O + CO_2.$$

Sind in dieser Gleichung m und n positive ganze Zahlen, so ist das Oxydationsproduct ein Keton, ist eines davon = 0, so entsteht ein Aldehyd. In den obigen Versuchen ergab sich, dass die Milchsäure, in welcher n = 1 und m = 0 ist, Aldehyd lieferte, die Diäthoxalsäure, in welcher n = 2 und m = n ist, Propion gab. Die Vff. haben noch ferner Versuche mit der *Dimethoxalsäure* und der *Aethmethoxalsäure* gemacht. Die erstere, in welcher m und n beide = 1 sind, gab Aceton; die zweite, in welcher n = 2 und m = 1 sind, lieferte ein Keton von der Zusammensetzung $C_4H_8O = C\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$ d. h. *Methylaceton.* Dieses Keton, welches schwer von einer Spur Propion (herrührend aus beigemengter Diäthoxalsäure) zu reinigen war, hatte einen starken propionähnlichen Geruch, 82—83° Siedepunkt, war farblos und ein wenig in Wasser löslich. Es verband sich mit Bisulfiten unter starker Wärmeentwick-

lung zu sehr leicht in Wasser löslichen und bei 100° zersetzbaren Verbindungen und wurde durch Kalibichromat zu blosser Essigsäure oxydirt. Alle diese Processe veranschaulichen sich so:







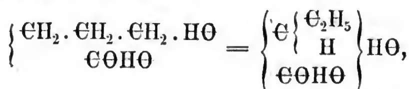
Man besitzt demnach in den secundären Säuren der Milchsäurereihe Substanzen, aus denen auf sehr einfache Weise Ketone dargestellt werden können.

An den primären (oder normalen) Säuren der Milchsäurereihe dagegen hat man eine wichtige Thatsache kennen gelernt, welche vielleicht von grossem Werth sein dürfte für die Untersuchung der Probleme des Isomerismus innerhalb der fetten Säuren, die Thatsache nämlich, dass durch Oxydation zuerst ein Aldehyd mit 1 Ͼ weniger, als die Säure enthält, sich bildet und weiterhin aus diesem Aldehyd eine Säure mit demselben Kohlenstoffgehalt.

Eine derartige Untersuchung würde z. B. so angestellt werden können: man bereitet zuerst ein Bromsubstitut aus der Säure und führt dieses nach bekannter Art in die correspondirende Milchsäure über, bei der Oxydation letzterer wird sich dann das betreffende Aldehyd oder die Säure des letzteren ergeben, im Fall aber nicht die erwartete Regelmässigkeit der Constitution vorhanden ist, wird sich ein Keton u. s. w. ergeben. Giebt es beispielsweise 2 isomere Buttersäuren, von denen die eine aus $\left\{\begin{matrix} ϾH_2 . ϾH_2 . ϾH_3 \\ ϾΘHΘ \end{matrix}\right.$, die andere aus

$\left.\begin{matrix} ϾH\left\{\begin{matrix} ϾH_3 \\ ϾH_3 \end{matrix}\right. \\ ϾΘHΘ \end{matrix}\right\}$ besteht, so wird bei Ueberführung in die betreffen-

den Milchsäuren die eine aus



d. i. Hydräthoxalsäure, die andere aus $\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}HO \\ COHO \end{matrix}\right.$, d. i. Dimethoxalsäure bestehen. Von diesen würden bei weiterer Oxydation ausser Kohlensäure und Wasser die erstere Propionaldehyd, die letztere Aceton liefern.

Auch auf die Verbindungen der Benzoësäure mit Aethyloxyd und Methyloxyd hat Smith das obige Oxydationsverfahren angewendet (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 131) und gelangte zu dem Ergebniss, dass das benzoësaure Aethyloxyd ohne Kohlensäurebildung gradezu in Essigsäure und Benzoësäure verwandelt wird, dass das benzoësaure Methyloxyd ein wenig Kohlensäure giebt, sonst aber in Ameisensäure und Benzoësäure zerfällt.

Die einfache Art der Zerfällung jener Substanzen, durch deren Oxydation fette Säuren entstehen, wobei in den oben angeführten Fällen aus den einzelnen Producten die Berechnung des Gesammtkohlenstoffgehalts möglich war, gab Chapman Veranlassung, die Menge des bei solcher Oxydation verbrauchten Sauerstoffs zu ermitteln und in der That stimmen in den einzelnen Versuchen die gefundenen mit den berechneten Mengen sehr gut überein (Journ. Chem. Soc. 5, 227).

Zu diesem Zweck wendete der Vf. eine mittels Oxalsäure titrirte Lösung des Kalibichromats im Ueberschuss an und titrirte den nicht verbrauchten Antheil zurück. Die Titrirung geschah aber nicht in der gewöhnlichen Weise, sondern so, dass die bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Oxalsäure entweichende Kohlensäure in gewogenen Kali-Apparaten aufgefangen wurde.

Der Butteräther, welcher bei der Oxydation nur Butter- und Essigsäure liefert, gebraucht dazu 27,58 p.C. Sauerstoff, der Versuch ergab 27,71 p.C.

Das nach oben angegebener Weise gewonnene Propion,

welches bei der Oxydation nur Propion- und Essigsäure giebt, gebraucht dazu 55,81 p.C. Sauerstoff, der Versuch gab 55,901 p.C.

Die Diäthoxalsäure, wenn sie nach der Gleichung



$$C_6H_{12}O_3 + O_4 = CO_2 + H_2O + C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2$$

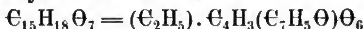
zerfällt, gebraucht 48,48 p.C. Sauerstoff, der Versuch gab 48,66 p.C.

LV.

Ueber die Basicität der Weinsäure.

Obwohl der vieratomige Charakter der Weinsäure durch ihre Entstehung aus der Bernsteinsäure einleuchtet, so ist doch die Frage, ob sie auch vierbasig sei, noch nicht völlig entschieden. Denn die Existenz von Salzen mit 4 At. Basis, welche neuerdings H. Schiff in dem Salz $C_4H_2Pb_2O_6$ und Frisch in dem Salz $C_4H_2Zn_2O_6 + {}^1/_2H_2O$ für die Tetrabasicität geltend machten, scheint noch anderer Deutung fähig zu sein, da ungewöhnliche Entstehungsweise und hohe Trocknentemperatur jener Salze gerechte Bedenken dagegen aufkommen lassen, dass sie regelrechte vierbasige seien. Es hat daher W. H. Perkin von anderem Standpunkte aus die Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome zu ermitteln gesucht, indem er die Chloride von Säureradicalen auf den Aether der Weinsäure einwirken liess. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 138).

Benzoylchlorid und Weinsäureäther. Wenn etwa gleiche Aequivalente Chlorbenzoyl und Weinsäureäther im Wasserbad digerirt und nachher mit Sodalösung gewaschen werden, so hinterbleibt ein klebriges Oel, welches aus Aether sich ebenso wieder ausscheidet, später aber unter Wasser nach einiger Zeit in farblosen Prismen krystallisirt. Sowohl das Oel wie die Krystalle bestehen aus



$$C_{15}H_{18}O_7 = (C_2H_5) . C_4H_3(C_7H_5O)O_6$$

d. h. aus dem Aether einer Weinsäure, in welchem 1 At. H durch Benzoyl ersetzt ist. Der Vf. nennt diese Säure *Benzoweinsäure.* Ihr Aether ist eine weisse, pulverisirbare Masse, bei 64° C. schmelzend und erst lange nachher wieder erstar-

rend. In Wasser nur spärlich, in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Durch Kalilauge unangreifbar, scheint er mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung sich zu verbinden. Mit alkoholischem Ammoniak zerlegt er sich in Benzoësäure, Benzotartramid, Tartramid und Alkohol.

In diesem Aether lässt sich ein zweites Atom Wasserstoff nicht durch Benzoyl ersetzen.

Auf Traubensäure wirkt Chlorbenzoyl analog ein und erzeugt den Aether der Benzotraubensäure, welcher bei 57° C. schmilzt und nicht krystallisirt.

Wird der benzoweinsaure Aether mit weingeistigem Kali im Ueberschuss behandelt, so erhält man Benzoësäure und Weinsäure, wenn aber die Einwirkung durch Anwendung verdünnter Aetherlösung und schwacher ungenügender Kalilösung gemässigt wird, so erhält man das Kalisalz der *Aethylbenzoweinsäure*, welches durch Salzsäure zerlegt die Aethersäure in Gestalt eines unter der Luftpumpe erstarrenden Oeles ausscheiden lässt. Die schönen Krystallbüschel, bei 100° getrocknet, besitzen die Zusammensetzung $\text{Є}_{13}H_{14}\Theta_7 = \left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}_2H_5 \end{matrix}\right\} \text{Є}_4H_3(\text{Є}_7H_5\Theta)\Theta_6$. Sie lösen sich schwer in Wasser, äusserst leicht in Alkohol und Aether, reagiren in Lösung sauer und werden leicht durch Kali zersetzt, überhaupt scheinen ihre Salze sehr unbeständig zu sein.

Die Mutterlaugen von der Aethylbenzoweinsäure enthalten beträchtliche Mengen von Dessaigne's Benzoweinsäure.

Succinylchlorid und Weinsäureäther. Wenn 2 Aeq. des Aethers mit 1 Aeq. des Chlorids erhitzt werden, so lange noch Chlorwasserstoff entweicht, so entsteht der *Bernsteinweinsäureäther* $\text{Є}_{20}H_{30}\Theta_{14} = \begin{matrix} (\text{Є}_2H_5)\text{Є}_4 \\ (\text{Є}_2H_5)\text{Є}_4 \end{matrix} \left(\begin{matrix} H_3 \\ \text{Є}_4H_4\Theta_2 \\ H_3 \end{matrix} \right) \begin{matrix} \Theta_6 \\ \\ \Theta_6 \end{matrix}$ d. h. 2 Atome Weinsäureäther, in denen 2 At. H durch 1 At. Succinyl ersetzt sind. Er ist ein blassgelbes, sehr dickes Oel, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, neutral reagirend, leicht

durch alkoholische Kalilösung zersetzbar und nicht unzersetzt flüchtig.

Chloracetyl und Benzoweinsäureäther wirken bei 140° oder 150° C. so auf einander, dass noch 1 At. H aus dem Aether durch Acetyl ersetzt wird und man erhält den *Acetylbenzoweinsäureäther* $C_{17}H_{20}O_8 = (C_2H_5)_2 . C_4H_2(C_2H_3O)(C_7H_5O)O_6$ als ein dickes, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch weingeistiges Kali in Essigsäure, Benzoësäure, Weinsäure und Alkohol zerfällt.

Chloracetyl und Weinsäureäther, zu gleichen Aequivalenten gemischt, erhitzen sich und entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur viel Chlorwasserstoff. Das Product ist der *Acetoweinsäureäther* $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2 . C_4H_3(C_2H_3O)O_6$, eine Flüssigkeit von der Consistenz des Olivenöls, schwerer als Wasser, ein wenig löslich in Wasser, bitter schmeckend und nicht unzersetzt flüchtig.

Mit Natrium entwickelt der Aether Wasserstoff und bildet eine gummiähnliche Substanz, wahrscheinlich die Natriumverbindung.

Erhitzt man Weinsäureäther mit 2 Aeq. Chloracetyl, so gewinnt man ein krystallinisches Product, den Aether der *Diacetoweinsäure*, $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2 . C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6$. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus seiner weingeistigen Lösung in glänzenden langen Prismen aus, in Wasser löst er sich nur spärlich. Schmelzbar bei 67° C. erstarrt er nur schwierig und entwickelt dabei viel Wärme. Er siedet bei 294—298° C. und geht ohne viel Zersetzung über, vielleicht das einzige Weinsäurederivat, welches unzersetzt destillirt werden kann. Vom Natrium wird er nicht angegriffen und in ihm scheint aller typische Wasserstoff der Weinsäure ersetzt.

Analog dem vorigen entstehen auch aus der Traubensäure zwei neue Aether, nämlich der acetotraubensaure und diacetotraubensaure. Der erstere ist eine ölige, der letztere eine feste Substanz von 50,5° C. Schmelzpunkt und 298° C. Siedepunkt, fast unzersetzt destillirbar, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Beide sind den entsprechenden weinsauren isomer.

Chloracetyl und Weinsäure im Gewichtsverhältniss von 3 : 1 stundenlang erhitzt, geben ein krystallinisches Product: das *Anhydrid der Diacetoweinsäure*, $\mathrm{C_8H_8O_7 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_5}$. Dasselbe schmilzt bei 126—127° C., erstarrt schön krystallinisch, siedet bei 250° C., zersetzt sich aber dabei und giebt Producte von dem Augenreiz wie Acroleïn. Langsam und mässig erhitzt sublimirt es in schönen kleinen Prismen. Aus Benzol, worin es ein wenig sich löst, scheidet es sich in schlanken, weissen Nadeln aus. Ballik scheint diese Säure auch dargestellt zu haben (dies. Journ. 74, 26). Ein analoges Anhydrid liefert die Traubensäure. Dasselbe schmilzt bei 126°, krystallisirt sehr gut und hat dieselbe Zusammensetzung wie das vorige.

Diacetoweinsäure entsteht aus dem Anhydrid, wenn dieses in warmem Wasser gelöst wird. Die verdampfte Lösung im Vacuo giebt gewöhnlich eine gummiartige deliquescente, stark saure Masse, die durch Erhitzen nicht wieder Anhydrid liefert, und mit Kalilauge erhitzt in Weinsäure und Essigsäure zersplittert. Wenn aus einer solchen Kalilösung, nachdem sie zuvor mit irgend einer Säure neutralisirt ist, die Weinsäure durch Kalksalz gefällt und das Kalksalz durch Schwefelsäure zersetzt wird, so liefert das Filtrat grosse Krystalle von Weinsäure, welche kein Krystallwasser enthalten und die Lösungen von Chlorcalcium oder salpetersaurem Kalk nicht fällen.

Mit den Basen bildet die Diacetoweinsäure Salze, welche 1 oder 2 Aeq. Metall enthalten, schwer zu reinigen und äusserst löslich sind.

Die neutrale *Kalium- und Natriumverbindung*, im Vacuo verdunstet, sind krystallinische Massen; das *saure Kalisalz*, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{C_8H_8O_8}$, ein krystallisches Pulver, nicht deliquescent, wie die vorigen. Das *Kalksalz* trocknet zu amorpher, zerreiblicher Masse ein. Das *Barytsalz* bildet feine Nadeln $\mathrm{C_8H_8BaO_8}$, das *Kupfersalz* ein krystallinisches Pulver. Das Silbersalz, $\mathrm{C_8H_8Ag_2O_8}$, bildet ein Magma kleiner seideglänzender Nadeln, die äusserst leicht in Wasser sich lösen und nur langsam vom Licht verändert werden. — Das Quecksilberoxydulsalz ist gallertartig und löslich in Essigsäure.

Ganz gleiche Producte erhält man aus dem Anhydrid der Diacetotraubensäure.

Durch Einwirkung von Natrium auf Weinsäureäther entstehen unter Wasserstoffentwicklung unkrystallisirbare Producte, welche wahrscheinlich (nach Menge des entwickelten Wasserstoffs beurtheilt) 1 und 2 At. Natrium gebunden halten.

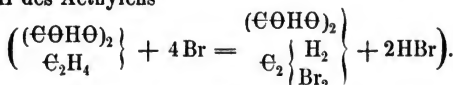
Auf Grund der angeführten Thatsachen baut der Vf. folgende Schlüsse:

Wenn bei der 4atomigen Natur der Weinsäure sie auch 4basig ist, so muss ihre Aetherart eine 2basige Säure, Biäthylweinsäure sein; dann müssen die eben beschriebenen Verbindungen Biäthyltartrate sein, z. B. die Acetylverbindung: biäthylweinsaures Acetyl und dieses müsste dann ein Anhydrid darstellen, gleich dem Acetobenzoëanhydrid (essigsaures Benzoyl). Aber mit dieser Klasse von Verbindungen hat jene gar keine Aehnlichkeit, denn sonst würde sie durch Wasser und noch mehr durch Ammoniak in Essigsäure zersetzt werden, was nicht geschieht. Dasselbe gilt vom benzoweinsauren Aether, in welchem noch obendrein bei Behandlung mit Kali das Aethyl leichter abgespalten wird als das Benzoyl. Wäre dieses ein biäthylweinsaures Benzoyl, so würde es sich sofort in Weinsäureäther und benzoësaures Kali umsetzen. Ebensowenig giebt benzoweinsaurer Aether mit Ammoniak Benzamid.

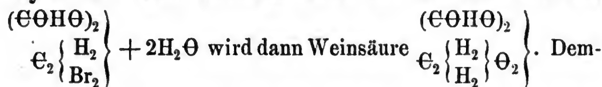
Die Eigenschaften des Diacetoweinsäureanhydrids widersprechen ebenfalls dieser Annahme. Denn dasselbe nimmt schnell Wasser auf und bildet ohne Verlust an Acetyl eine wohl charakterisirte Säure. Und ebenso sind die Eigenschaften des weinsauren Aethers selbst dagegen, denn dieser reagirt neutral und bildet mit Basen keine Salze.

Es spielen also die 4 in der Weinsäure vertretbaren Atome Wasserstoff zu je 2 eine verschiedene Rolle, und diess ist am einfachsten erklärlich, wenn man die künstliche Bildung der Weinsäure aus der Bernsteinsäure nach Simpson (dies. Journ. **86**, 187. **88**, 325) ins Auge fasst. Indem die Bernsteinsäure aus Cyanäthylen entsteht $\left(\begin{matrix}C_2H_4\\C_2N_2\end{matrix}\right\} + 4H_2O = \begin{matrix}(COHO)_2\\C_2H_4\end{matrix} +$

2. NH_3) tritt, wenn sie bromirt wird, das Brom an die Stelle von 2 H des Aethylens

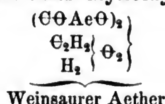


Bei der Behandlung des bibrombernsteinsauren Silberoxyds mit Wasser treten an Stelle von 2Br 2HΘ und aus

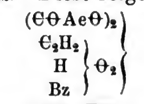


nach ist die Weinsäure eine zweibasige Säure, welche ausserdem 2 At. sogenannten alkoholischen Wasserstoffs enthält und diese sind es, welche in den obigen Verbindungen durch Säureradicale ersetzt wurden.

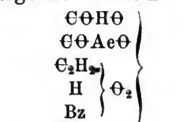
Jedes der Derivate des Weinsäureäthers hat daher den doppelten Charakter eines Aethers und eines Glykolhydrins und von der Weinsäure selbst den Charakter eines Anhydrids und eines Glykolhydrins. Diess zeigen folgende Formeln



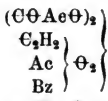
Weinsaurer Aether



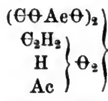
Benzoweinsaurer Aether



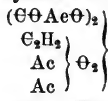
Aethylbenzoweinsäure



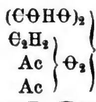
Acetobenzoweinsaurer Aether



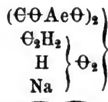
Acetoweinsaurer Aether



Diacetoweinsaurer Aether

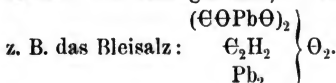


Diacetoweinsäure



Natriumweinsaurer Aether

Wenn daher die Metallsalze mit 4 At. Base wirklich bestimmte Verbindungen sind, so sind sie Salze und Alkoholate,



Der Unterschied zwischen den Eigenschaften solcher Verbindungen, in denen basischer Wasserstoff durch Säureradicale vertreten ist, und solche, in denen alkoholischer Wasserstoff ersetzt ist, (falls eine Säure solchen besitzt), ist wichtig und muss namentlich bei solchen Substanzen scharf ermittelt werden, welche, wie die Alkohole der aromatischen Reihe, an und für sich Salze zu bilden vermögen.

LVI.

Neue Synthese der Ameisensäure.

Gewisse Speculationen, welche dem Vf. bei der Oxydation des Essigäthers durch zweifach-chromsaures Kali sich aufgedrängt hatten, veranlassten Chapman (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 133) zu Versuchen, ob sich nicht Ameisensäure durch directe Addition des Hydroxyls zu Kohlenstoff möchte gewinnen lassen.

In der That erhielt der Vf. in einer grossen Anzahl Proberöhren, die er zu diesem Zweck mit Kohle und einer Oxydationsmischung gefüllt hatte, zwar nur sehr wenig, aber doch so viel Ameisensäure, dass er 0,345 Grm. Barytsalz darzustellen und zu analysiren vermochte. Und daraus schliesst der Vf., dass bei jenem Process die Addition von 2.HΘ zu Ͼ stattgefunden.

Als Kohle wählte der Vf. eine chemisch reine d. h. von Wasserstoff muthmaasslich völlig freie, als welche er theils ausgeglühten Lampenruss annahm, theils besonders darstellte, sowohl durch Verpuffen des Russes mit überschüssiger Kohle, wie auch durch Glühen von Natrium in Kohlensäuregas, wie auch durch Einwirkung des Natriums auf Schwefelkohlenstoff.

Als Oxydationsmischung diente krystallisirtes übermangansaures Kali mit so wenig Schwefelsäure, dass nicht alles Kali dadurch gebunden wurde. Dabei entsteht nach vollendeter Einwirkung eine schwach alkalische Flüssigkeit, aus der durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure die Ameisensäure abdestillirt wurde. Die Menge des übermangansauren

Kalis braucht höchstens 0,05 vom angewandten Kohlenstoff zu sein, kann aber auch nur halb so viel betragen. Wichtig ist es aber, dass die Schwefelsäure in richtigem Verhältniss zum Kalisalze gewählt werde.

Die Mischungen wurden in eine Anzahl Röhren vertheilt und Stunden lang gekocht, schliesslich wie oben behandelt.

Gelegentlich dieser Mittheilung erinnert sich A. Dupré (ib. p. 291) seiner früheren Versuche über Synthese der Ameisensäure, welche denen Chapman's ähnlich sind. Der Vf. meinte, dass, so wie aus schwefliger Säure und Natriumamalgam sich unterschweflige Säure bildet ($2 . SH_2\Theta_3 + 2Na = SHNa\Theta_2 + SHNa\Theta_3 + H_2\Theta$), so könne sich auch aus Kohlensäure auf analoge Art Ameisensäure bilden ($2\mathrm{C}H_2\Theta_3 + 2Na = \mathrm{C}HNa\Theta_2 + \mathrm{C}HNa\Theta_3 + H_2\Theta$).

Aber diese Versuche waren eben so resultatlos wie die, in denen Kohlensäure und Wasser mit Zink digerirt wurde. Dagegen erhielt der Vf. Spuren von Ameisensäure, als er nach Art der Bildung des unterschwefligsauren Natrons aus schwefligsaurem und Schwefel, kohlensaures Natron mit Kohle im Papin'schen Topf vierzehn Tage lang bei 100—150° digerirte. Niemals jedoch wurde so viel Ameisensäure gebildet, dass sich ein Salz daraus hätte darstellen und analysiren lassen.

LVII.

Oxydationen mittels Kohle.

Die bedeutende Absorptionskraft der Kohle für Gase und die Veränderungen, welche zwei gleichzeitig condensirte Gase erleiden, sind bisher wenig untersucht worden. Das Gesetz, welches Saussure aufstellt, dass ein Gas das andere in Kohle absorbirte austreibe und besonders dann, wenn letzteres weniger in Wasser löslich sei, als ersteres, scheint nach den unten erwähnten Versuchen nicht richtig. Cr. Calvert hat eine Reihe von Versuchen angestellt, zunächst mit der Absicht, zu erforschen, wie sich mit condensirtem Sauerstoff beladene Kohle zu anderen oxydablen Gasen verhält (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 293).

Zu diesem Zweck wurde ein graduirter Cylinder mit Sauerstoff gefüllt, 1 Cubikzoll frisch ausgeglühte Buchsbaumkohle, die zuvor mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen war, noch im rothglühenden Zustande eingebracht und nach 24 Stunden das andere Gas, dessen Verhalten man prüfen wollte, zugelassen. Dass bei der Condensation des Sauerstoffs in der Kohle keine Kohlensäure entsteht, davon überzeugte sich der Vf. zuerst. Die untersuchten Gase und ihr Verhalten gegen Sauerstoff war folgendes:

Feuchte schweflige Säure wurde sofort in Schwefelsäure verwandelt.

Feuchter Schwefelwasserstoff lieferte beträchtliche Mengen Schwefelsäure. Als in dem Cylinder mit 100 Vol. Sauerstoff durch Kohle 56 Vol. absorbirt waren und man die verschwundenen Raumtheile durch Schwefelwasserstoff ergänzte, so fanden sich am anderen Tage nur noch 28 Vol. Gas vor; es hatte demnach die Kohle in Summa 84 Vol. Sauerstoff absorbirt und 44 Vol. Schwefelwasserstoff.

Ammoniak scheint nicht oxydirt zu werden, wenigstens konnte keine Salpetersäure nachgewiesen werden, aber die Absorption des Gases war grösser bei Zusatz von Sauerstoff, als für sich allein.

Phosphorwasserstoff wurde zu Phosphorsäure oxydirt.

Methylalkohol erlitt eine Veränderung, insofern er nach dem Verweilen in der Kohle Silbersalze schnell reducirte, aber er reagirte nicht sauer und reducirte nicht Quecksilbersalze, deshalb bleibt es zweifelhaft, ob er theilweis in Ameisensäure übergegangen sei.

Aethylalkohol ebenso behandelt, lieferte beträchtliche Mengen Essigsäure, Amylalkohol gab Valeriansäure.

Aethylen liess ausser Wasser kein flüssiges oder festes Oxydationsproduct bemerken, als aber die Kohle mit Wasser gekocht wurde, entwichen grosse Mengen Kohlensäure. Es waren demnach das Aethylen völlig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt.

Dieselben Producte lieferte Propylen, aber beim Amylen bildete sich, dem Geruch nach zu urtheilen, noch irgend eine Amylätherart neben Kohlensäure und Wasser.

Da der in der Kohle condensirte Sauerstoff als im flüssigen Zustand befindlich angenommen werden kann, so fragt sich, ob er zunächst nur als ein Lösungsmittel für die hinzugelassenen Gase auftritt und darnach erst die chemische Wirkung zwischen ihnen beginnt, oder ob die Kohle, nachdem sie Sauerstoff verdichtet hat, auch noch die anderen Gase zu verdichten vermag und beide alsdann in Gestalt von Flüssigkeiten sich mischen und auf diese Art leicht chemische Wechselwirkung zwischen ihnen eintreten kann. Der Vf. zieht die letztere Annahme vor und hofft sogar, später Experimente zu ihren Gunsten citiren zu können.

LVIII.

Ueber einige Varietäten von Orseilleflechten.

Die Widersprüche, welche Hesse in den Angaben über die wesentlichen farbegebenden Bestandtheile der Orseilleflechten von verschiedenen Ländern hervorgehoben (dies. Jour. **100**, 164), scheinen sich in Bezug wenigstens auf J. Stenhouse's frühere Mittheilungen (dies. Journ. **45**, 180) rücksichtlich der sogenannten Limaflechte aufzuklären. Was nämlich im Jahre 1848 unter der Bezeichnung „Flechte aus der Nachbarschaft von Lima und Valparaiso“ von Stenhouse untersucht worden ist, war eine Roccella tinctoria, was aber heute als Limaflechte in den Handel kommt, ist Roccella fuciformis (Ach.). Nun stimmt das Resultat jener früheren Untersuchung mit der Annahme Hesse's überein, dass die eigentliche Roccella tinctoria die α-Orsellsäure, die Rocc. fuciformis dagegen nur Erythrin enthält. Ferner hat auch Stenhouse durch weitere Experimente die Muthmassung Gerhardt's bestätigt gefunden, dass nämlich sowohl α- wie β-Orsellinsäure identisch seien mit Schnack's Lecanorsäure (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 221).

So schwierig es sein mag, von den verschiedenen Handelswaaren der Orseilleflechten das Vaterland sicher zu ermitteln, so scheint doch so viel festzustehen, dass die Rocc.

fuciformis aus Lima, Angola, Zanzibar, Madagascar und Ceylon stammt, während Rocc. tinctoria nur vom Cap vert und den capandischen Inseln kommt.

Die neuen Versuche, welche Stenhouse mit Rocc. fucif. angestellt hat, beziehen sich auf die Darstellung des Erythrins und daraus des Orcins und einiger Aetherarten der Orsellinsäure.

Das Erythrin gewann der Vf. nach der schon früher angegebenen Methode mittelst Kalkmilch, schnelles Filtriren und sofortiges Zersetzen des Filtrats durch Salzsäure.

Das gewaschene Erythrin wurde durch Kochen mit Kalkmilch unter Abschluss der Luft in Orcin und Erythrit zersetzt, das Filtrat durch Kohlensäure oder Schwefelsäure neutralisirt eingedampft und mittelst unreinen Benzols bei 110—150° das Orcin siedend ausgezogen, wobei Erythrit und braune Farbstoffe zurückbleiben. Aus dem Benzol schüttelt man das Orcin mittelst Wasser ($^{1}/_{10}$ Volum) heraus. Der braune Rückstand giebt an kochendes Wasser Erythrit ab, welches beim Eindampfen auskrystallisirt und nach Waschen mit kaltem Weingeist ein paar Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird.

Halbchlorschwefel verwandelt Orcin in eine gelbe amorphe Verbindung, die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Kohlensulfid und Chloroform unlöslich ist, in Alkalien unter theilweiser Zersetzung sich löst, und erhitzt zerstört wird.

Das durch längere Digestion des Erythrins mit absolutem Alkohol entstandene Gemenge von Orsellinäther, Pikroerythrin und harziger Materie befreit man am bequemsten vom Orsellinäther durch Kochen mit Benzol, worin die beiden anderen Substanzen völlig unlöslich sind. Beim Abdestilliren des Benzols scheidet sich der Aether in grossen Krystallen aus, die sehr rein sind, während durch Wasser die Trennung desselben vom Pikroerythrin nie vollständig gelingt. Daher kommt es auch, dass der Vf. angab, es bilde sich beim Kochen des Orsellinäthers mit Kalk ein wenig Erythrit, was bei reinem Aether nicht der Fall ist.

Wenn Orsellinäther in Wasser gelöst mit sehr verdünnter Chlorjodlösung im Ueberschuss behandelt wird, so entsteht

ein weisser Niederschlag von *bijodorsellinsaurem Aether*, $ϴ_8H_5J_2(ϴ_2H_5)Θ_4$, den man durch Lösen in heissem Schwefelkohlenstoff, später in Weingeist reinigt. Er krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich ziemlich gut in Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, nur sehr wenig in Wasser, schmilzt über 100° und zersetzt sich weiterhin. Auch die alkoholische Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit.

Auf analoge Art wie die genannten Aethylätherarten erhält man die entsprechenden Methylverbindungen. Der *bijodorsellinsaure Methyläther*, $ϴ_8H_5J_2(ϴH_3)Θ_4$, ist in seinen Eigenschaften dem Aethyläther äusserst ähnlich.

Seine frühere Methode für die Ermittelung des farbegebenden Stoffs in den Orseilleflechten (Anwendung von Chlorkalk etc.) hat der Vf. dahin abgeändert, dass er die Flechten statt mit Kalkmilch mit verdünnter Natronlauge auszieht und diese Lösung so lange mit nitrirtem unterchlorigsauren Natron vermischt, als noch momentan vorübergehende Rothfärbung eintritt. Diess Verfahren ist besser, weil hier nicht, wie bei der Anwendung der Kalkverbindung, ein unlöslicher Körper sich ausscheidet.

LIX.

Trisulfocarbonsäure-Acetonium *).

Von

E. Mulder.

Hlasiwetz **) erhielt durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton eine gelbgefärbte krystallinische Substanz, nach ihm $C_{30}H_{52}N_6S_9$. Nach Hlasiwetz ist darin Rhodan enthalten, weil nach Auflösung in 12HO, und nach Hinzufügung von HCl, mit Fe_2Cl_3 eine rothe Färbung entsteht. Indem nach Hlasiwetz C_3H_6O (Aceton) betrachtet werden kann als das Oxyd von C_3H_6, Acetonyl, so würde dieser Körper folgendermassen zusammengesetzt sein:

*) „Scheikundige Aanteekeningen" Deel I. Afl. 4. p. 176. Uitgegeven door E. Mulder.

**) Dies. Journ. 51, 357.



$$C_{30}H_{52}N_6S_9 = 2C_6H_{12}S,C_2H_4N_2S_3 + 4(C_3H_6,CNS),$$

d. h. er würde bestehen aus einer Verbindung von Schwefelcyanacetonyl C_3H_6,CNS, mit sulfocarbaminsaurem Acetonyl $C_2H_4N_2S_3,2C_6H_{12}S$ nach Hlasiwetz. Die folgenden Reactionen würden hierbei stattfinden:

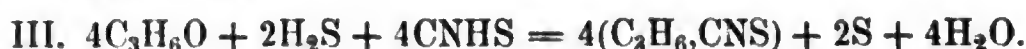


I. $2C_3H_6O + 2H_2S = C_6H_{12}S + 2H_2O + 2S.$

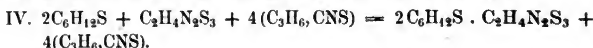


II. $\underbrace{2C_2H_4N_2S_3}_{}$ $= 2H_2S + 4CNHS.$

Sulfocarbaminsäure nach Zeise



III. $4C_3H_6O + 2H_2S + 4CNHS = 4(C_3H_6,CNS) + 2S + 4H_2O.$



IV. $2C_6H_{12}S + C_2H_4N_2S_3 + 4(C_3H_6,CNS) = 2C_6H_{12}S . C_2H_4N_2S_3 + 4(C_3H_6,CNS).$

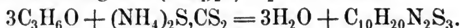
Städeler*) gab diesem Körper von Hlasiwetz eine andere Formel und einen anderen Namen.

Städeler deutet auf die folgende von Zeise gefundene Reaction hin:



$$2CS_2 + 4NH_3 = (NH_4)_2S,(S_2 + NH_4,CNS).$$

und hält dafür, dass der Körper von Hlasiwetz entsteht durch Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton:



$$3C_3H_6O + (NH_4)_2S,CS_2 = 3H_2O + C_{10}H_{20}N_2S_3.$$

$C_{10}H_{20}N_2S_3$ betrachtet Städeler als $C_{10}H_{18}N_2S_2,H_2S$ und nennt $C_{10}H_{18}N_2S_2$ Carbothiacetonin. Die von Hlasiwetz für seinen Körper gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_{10}H_{20}N_2S_3$ gut überein. Hiermit aber ist der Beweis noch nicht geliefert, dass der erwähnte Körper entsteht durch Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton, geschweige dass er die Constitution ven Städeler besitzt, indem auch die Constitutionsformel von Hlasiwetz nicht widerlegt ist. Ich bemühte mich, den Körper von Hlasiwetz näher kennen zu lernen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers stimmte überein mit der von Hlasiwetz gefundenen, und stimmt also auch überein mit der Formel von Städeler.

Um die Constitution dieses Körpers näher zu prüfen, muss man die Einwirkung der verschiedenen Producte kennen, welche bei Einwirkung von NH_3 auf CS_2, auf Aceton entstehen.

Bei Einwirkung von NH_3 auf CS_2 entstehen zwar Körper

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **111**, 316.

$(NH_4)_2S,CS_2$ und CNS,NH_4. Nun kann $(NH_4)_2S,CS_2$ bei Verlust von H_2S leicht übergehen in $CH_2(NH_4)NS_2$ (sulfocarbaminsaures Ammonium), und dieses durch Verlust von H_2S in CNS,NH_4.

Man hat also mit drei Körpern zu thun, nämlich mit:

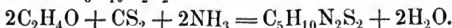
1) $(NH_4)_2S,CS_2$.
2) CNS,NH_4.
3) $CH_2(NH_4)NS_2$.

CNS,NH_4 wirkt nicht ein auf Aceton. $CH_2(NH_4)NS_2$ bildet damit einen neuen Körper, worüber unten Näheres.

Bei Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton entsteht der Körper von Hlasiwetz, der sich allmählich aus der Auflösung [$(NH_4)_2S,CS_2$ ist nämlich auflöslich in Aceton] absetzt (die zurückbleibende Flüssigkeit lässt nach freiwilliger Verdunstung eine dickflüssige Masse übrig). Die Erklärung der Bildung dieses Körpers von Hlasiwetz, nämlich durch Einwirkung von Sulfocarbaminsäure auf Aceton fällt hiermit, indem auch H_2S bei gewöhnlicher Temperatur auf Aceton nicht einwirkt.

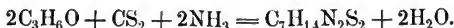
Aus dem Mitgetheilten folgt dagegen, dass der Körper von Hlasiwetz entsteht durch Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton.

Bei Einwirkung von CS_2 auf Aldehydammoniak entsteht Carbothialdin $C_5H_{10}N_2S_2$:



$$2C_2H_4O + CS_2 + 2NH_3 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O.$$

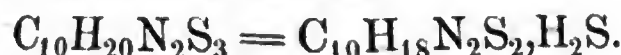
Es war also nicht unmöglich, dass auch hier die Reaction sein sollte:



$$2C_3H_6O + CS_2 + 2NH_3 = C_7H_{14}N_2S_2 + 2H_2O.$$

Die gefundene Zusammensetzung des Körpers von Hlasiwetz stimmt jedoch nicht überein mit $C_7H_{14}N_2S_2$, und also muss man die Formel $C_{10}H_{20}N_2S_3$ festhalten.

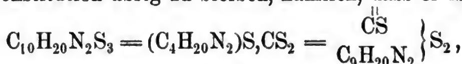
Städeler betrachtete ihn als



$$C_{10}H_{20}N_2S_3 = C_{10}H_{18}N_2S_2,H_2S.$$

Bei Einwirkung aber von verdünnter oder starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, selbst auf diesen Körper in Pulver, wird kein H_2S frei, was doch der Fall sein müsste, wenn die Formel wäre $C_{10}H_{18}N_2S_2,H_2S$, denn dann müsste bei Einwirkung von HCl entstehen $C_{10}H_{18}N_2S_2,xHCl$. Der Name Carbothiacetonin für $C_{10}H_{18}N_2S_2$, würde leicht

denken lassen an einige Beziehung mit Thiacetonin, aber dieser letzte Körper hat die Formel $C_9H_{14}NS_2$. Unter dem Einfluss von Säuren entstehen dann auch aus dem Körper von Hlasiwetz keine Thiacetoninsalze. Vorausgesetzt, dass die Formel des Körpers von Hlasiwetz ist $C_{10}H_{20}N_2S_3$, so scheint nur eine Annahme in Hinsicht auf die wahrscheinliche Constitution übrig zu bleiben, nämlich, dass er ist:



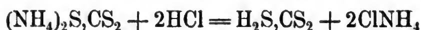
$$C_{10}H_{20}N_2S_3 = (C_4H_{20}N_2)S,CS_2 = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C}S \\ C_9H_{20}N_2 \end{matrix}\right\} S_2,$$

Trisulfocarbonsäureacetonium (Schwefelkohlensäure-Schwefelacetonium). Der Körper von Hlasiwetz kann also betrachtet werden als $(NH_4)_2S,CS_2 = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C}S \\ 2NH_4 \end{matrix}\right\} S_2$, worin $2NH_4$ substituirt sind durch $C_9H_{20}N_2$, und die Bildung geschieht also:



$$(NH_4)_2S,CS_2 + 3C_3H_6O = (C_9H_{20}N_2)S,CS_2 + 3H_2O.$$

Jetzt würde auch das Verhältniss gegenüber HCl bei gewöhnlicher Temperatur erklärt werden. Denn $(NH_4)_2S,CS_2$ giebt:



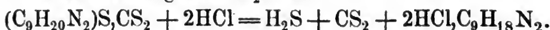
$$(NH_4)_2S,CS_2 + 2HCl = H_2S,CS_2 + 2ClNH_4$$

und $(C_9H_{20}N_2)S,CS_2$:



$$(C_9H_{20}N_2)S,CS_2 + 2HCl = H_2S,CS_2 + 2HCl,C_9H_{18}N_2.$$

Bei Erwärmung wird H_2S frei:



$$(C_9H_{20}N_2)S,CS_2 + 2HCl = H_2S + CS_2 + 2HCl,C_9H_{18}N_2.$$

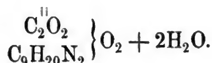
Die Base würde also Acetonin sein, dessen Bestehen früher von Städeler mitgetheilt ist, und erlangt sein bei Einwirkung von NH_3 auf Aceton, einen Körper, den jedoch Fittig nicht bekommen konnte *).

Um das Dasein dieses Körpers zu constatiren, bemühte ich mich, ihn durch Einwirkung von NH_3 auf Aceton zu erhalten. Wirklich bekam ich auf diese Weise oxalsaures Acetonin von einer Zusammensetzung übereinstimmend mit $\left.\begin{matrix} C_2\overset{\shortparallel}{O}_2 \\ C_9H_{20}N_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2H_2O$, jedoch in sehr geringer Quantität, so dass ich mich nicht wundere, dass Fittig und Andere es nicht bekamen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **110**, 31.

Ist der Körper von Hlasiwetz $(C_9H_{20}N_2)S,CS_2$, so muss bei Einwirkung von HCl salzsaures Acetonin entstehen. Wirklich erlangte ich ein Salz $C_9H_{18}N_2,2HCl + H_2O$, mit $PtCl_2$ ein Doppelsalz bildend, sehr auflöslich in Wasser und Alkohol.

Durch Decomposition des Körpers von Hlasiwetz mit Oxalsäure unter Erwärmung entsteht oxalsaures Acetonin von der Formel

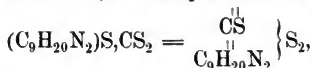


$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_9H_{20}N_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2H_2O.$$

Das erste Salz unter dem Exsiccator getrocknet bildet eine amorphe farblose Masse; das letztere krystallisirt aus Alkohol in kleinen Krystallen mit schönem Glanze, und krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen Prismen. Fügt man der wässrigen Auflösung dieses letzteren ein wenig Salzsäure und $PtCl_2$ zu, so krystallisirt ein Doppelsalz in gelb gefärbten Prismen, sehr wahrscheinlich $C_9H_{20}N_2,Cl_2,PtCl_2$.

Wird der wässerigen Auflösung KHO hinzugesetzt, geschüttelt mit Aether, und die allererste Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt eine gelb gefärbte Flüssigkeit zurück, sich leicht zersetzend, alkalisch reagirend, welche vielen Stickstoff enthält. Es war jedoch nicht möglich, Acetonin in diesem Zustande zu erlangen, dazu ist sie zu wenig stabil.

Aus dem Vorhergehenden würde man leicht meinen, den Schluss ziehen zu dürfen, der Körper von Hlasiwetz sei:



$$(C_9H_{20}N_2)S,CS_2 = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C}S \\ C_9\overset{\shortparallel}{H}_{20}N_2 \end{matrix}\right\} S_2,$$

es steht dem aber die Rhodanreaction entgegen. Schon bei Erhitzung mit Fe_2Cl_3 entsteht diese Reaction. Bei Zersetzung mit Ammoniak, Verdampfung, Zufügung von Wasser und Filtration, hat man CNS,NH_4 in Auflösung. Diese Reaction kann keiner Beimischung einer in Wasser auflöslichen CNS-Verbindung zugeschrieben werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Rhodans, das in dem Körper von Hlasiwetz vorhanden ist, sei es als wirklicher Bestandtheil oder als Verunreinigung oder durch Zersetzen

daraus entstanden, wurde eine bestimmte Quantität bei Erwärmung mit KHO,ClNH$_4$ zersetzt, eingedampft, das zurückbleibende mit Wasser behandelt, filtrirt, präcipitirt mit schwefelsaurem Kupferoxydul und das CNS,Cu_2 auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Man überzeugte sich von der Reinheit des CNS,Cu_2. Die Quantität CNS betrug auf $C_{10}H_{20}N_2S_3$ 1 CNS und stimmt also nicht überein mit der Formel von Hlasiwetz.

Städeler sagt, dass nach der Formel $C_{10}H_{20}N_2S_3$ der Körper von Hlasiwetz betrachtet werden könnte als



$$C_9H_{19}NS_2,CNSH,$$

nämlich als rhodanwasserstoffsaures Thiacetonin. Bei Einwirkung von HCl entsteht aber kein salzsaures Thiacetonin, indem Thiacetonin nach Städeler ziemlich stabil sein würde.

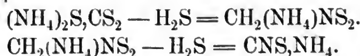
Wäre der Körper von Hlasiwetz $C_9H_{19}(CNS)NS_2$, so würde die Entstehung von Acetonin nicht zu erklären sein, da diese N_2 enthält. Es scheint also nichts übrig zu bleiben, als den Körper von Hlasiwetz zu betrachten als



$$\left.\begin{matrix} CS \\ C_9H_{20}N_2 \end{matrix}\right\} S_2,$$

und die Frage ist jetzt die CNS-Bildung zu erklären.

$(NH_4)_2S,CS_2$ geht leicht über in $CH_2(NH_4)NS_2$, und dieses in CNS,NH_4:



$$(NH_4)_2S,CS_2 - H_2S = CH_2(NH_4)NS_2.$$
$$CH_2(NH_4)NS_2 - H_2S = CNS,NH_4.$$

Bei Erhitzung in wässeriger Auflösung entsteht CNS,NH_4, noch leichter bei Anwesenheit von KHO.

Der Körper von Hlasiwetz kann nun betrachtet werden als $(NH_4)_2S,CS_2$, worin 2 NH_4 substituirt sind durch $C_9H_{20}N_2$, welcher durch KHO unter Erwärmung zersetzt wird, unter Entweichung von NH_3. Es kann also im Moment wiederum $(NH_4)_2S,CS_2$ entstehen, das sogleich bei Wärme und KHO durch $CH_2(NH_4)NS_2$ und CNS,NH_4 in CNS,K übergeht.

In dem Körper von Hlasiwetz ist also kein Rhodan vorhanden, diess aber entsteht z. B. unter dem Einflusse von

Wärme und KHO. Es hat also nicht die Formel von Hlasiwetz, noch ist es schwefelwasserstoffsaures Carbothiacetonin, noch rhodanwasserstoffsaures Thiacetonin, aber



$$\left.\begin{array}{c} \overset{\|}{C}S \\ \overset{\|}{C_9H_{20}N_2} \end{array}\right\} S_2,$$ Trisulfocarbonsäure-Acetonium.

In alkoholischer Auflösung zeigt es dann auch die Reactionen des $(NH_4)_2S,CS_2$. Bei Präcipitation dieser mit HgCl unter Erwärmung kommt Salzsäure-Acetonin in Auflösung.

Es sei mir erlaubt noch einige Eigenschaften des Körpers von Hlasiwetz mitzutheilen. Er ist auflöslich in Aceton und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Er kann mit Alkohol (in einem Probirröhrchen) lange gekocht werden, ohne Bildung von gefärbten Producten, wovon Hlasiwetz spricht. Er ist auflöslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Färbung. Wird die Auflösung in Wasser gethan, so setzt sich ein gelbgefärbter Körper ab. Von Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird es allmählich, von concentrirter Salpetersäure heftig oxydirt. Bei Erhitzung mit Ammoniak entstand neben CNS,NH_4 ein leicht gelbgefärbter Stoff, welcher 17,6 p.C. N enthielt. Bei Zersetzung mit Salzsäure entstand neben $C_9H_{18}N_2,2HCl$ noch ein farbloses krystallinisches Product, welches 16 p.C. N enthielt.

Bei Erhitzung des Körpers von Hlasiwetz als Pulver mit Wasser wird es zersetzt in Zersetzungsproducte von Aceton, H_2S etc., in wässeriger Auflösung ist CNS,NH_4. Im Contact mit CS_2 bekommen die trüben Krystalle glänzende Flächen; in der Luft werden sie wiederum trüb, wahrscheinlich als Folge einer Zersetzung unter Freiwerden von H_2S, welche Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt findet.

Als Folge des Vorhergehenden habe ich mit dem Studium der Körper begonnen, welche bei Einwirkung von $CH_2(NH_4)NS_2$ und $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Acetaldehyd und Benzaldehyd entstehen. Schon jetzt kann ich mittheilen, dass *Carbothialdin* und *der Körper von Quadrat* (nach ihm CNS,C_7H_5), *sulfocarbaminsaure Salze* sind von noch nicht abgesonderten Basen.

Zu der Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ und $CH_2(NH_4)NS_2$ auf Acetone und Aldehyde hat man eine Methode, um Basen zu bekommen.

LX.

Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze.

Von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

(Der physik.-chem. Section der schweiz. Naturforscherversammlung in Neuschâtel im Sommer 1866 mitgetheilt.)

Bei der Untersuchung einer grünen Dampfdruckfarbe für Wolle, wie sie in der Druckerei der Herren Köchlin und Baumgartner in Lörrach gemischt und angewandt wird, und welche aus einer Mischung von *Kubaholzthonerdelack* mit *Indigocarmin*, *Alaun*, *Oxalsäure* und *Senegalgummi nebst der nöthigen Menge Wassers* bestand, hatte ich Gelegenheit, eine prachtvolle Fluorescenzerscheinung wahrzunehmen und ist es mir gelungen, eine Substanz zu gewinnen, welche zu den am schönsten fluorescirenden der bis jetzt bekannt gewordenen gehöt, ja welche dieselben an Intensität wahrscheinlich übertrifft.

I. Darstellung aus der grünen Dampfdruckfarbe.

Als die erwähnte grüne Dampfdruckfarbe mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade digerirt und der alkoholische Auszug abfiltrirt wurde, zeigte das Filtrat im auffallenden Licht prachtvoll dunkelgrün intensive Fluorescenz und im durchscheinenden Lichte dunkelgranatrothe Färbung. Ebenso verhielt sich der zweite hellere Auszug; überall, wo die Wand des Becherglases von einem Tröpfchen der Flüssigkeit benetzt war, fluorescirte sie prachtvoll grün. Bei Verdünnung des concentrirten Auszugs mit absolutem Alkohol verlor er seine granatrothe Farbe im durchscheinenden Licht und wurde schliesslich grün, weshalb der dritte verdünnte alkoholische Auszug im durchscheinenden Licht grün aussah.

Beim Stehenlassen des alkoholischen Auszugs schied sich

nach einiger Zeit Indigocarmin aus, vollkommen aber nur beim Schütteln desselben mit Aether. Die vom Indigocarmin abfiltrirte Flüssigkeit zeigte die ursprüngliche prachtvolle grüne Fluorescenz, war aber im durchscheinenden Licht hellgrün und nicht mehr granatroth wie vorher. Bei nochmaligem Schütteln mit Aether schied sich kein blauer Farbstoff mehr aus; dessen Entfernung war daran zu erkennen, dass auf einem während mehrerer Stunden und bloss einige Linien tief in die Lösung getauchten Papierstreifen keine blaue Schicht entstand, während ein zweiter Streif, welcher in die ursprüngliche, nicht mit Aether geschüttelte, alkoholische Flüssigkeit eingetaucht war, nachher eine deutliche blaue Schicht unter der obersten farblosen Schicht zeigte.

Nach Verdampfen der ätherisch-alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterblieb ein olivengrüner Rückstand. Dieser löste sich in absolutem Alkohol, in Aether, in Methyl- und Amylalkohol mit intensiver dunkelgrüner Fluorescenz, während Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff beim Schütteln damit sich nur schwachgelblich ohne Fluorescenz färbten; beim Schütteln des Rückstandes mit kaltem destillirten Wasser färbte sich dieses gelb mit Fluorescenz; das nach dieser Behandlung unlöslich gebliebene löste sich in kaltem Alkohol braungelb mit Fluorescenz. Beim Auskochen ebendesselben Rückstandes mit destillirtem Wasser färbte sich dieses gelb und nahm grüne Fluorescenz an.

Wurde die grüne Druckfarbe mit destillirtem Wasser gekocht und der wässerige Auszug filtrirt, so schied sich beim Schütteln des Filtrats mit Aether blauer Indigofarbstoff aus, während die Lösung schön grün fluorescirte und nach dem Verdampfen einen olivengrünen bis dunkelbraunen Rückstand hinterliess, welcher sich in absolutem Alkohol mit granatrother Farbe im durchscheinenden, mit prächtig grüner Fluorescenz im reflectirten Licht löste.

II. Darstellung aus dem gelben Kubaholzthonerdelack.

1) Der Lack löste sich zum grössten Theile in verdünnter kochender Salzsäure mit goldgelber Farbe und mit grüner Fluorescenz auf. Nach dem Erkalten schied sich ein gelber

Körper aus, welcher sich auf Zusatz von Alkohol wieder, und zwar mit Fluorescenz, löste. Das in in der kochenden verdünnten Salzsäure ungelöste war gelb und löste sich in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol mit prächtiger Fluorescenz auf.

2) Mit destillirtem Wasser ausgekocht, löste sich nur sehr wenig auf; der bräunlichgelbe Auszug fluorescirte nicht, zeigte jedoch nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure schwache Fluorescenz. Der filtrirte Auszug hinterliess einen bräunlichen Rückstand, welcher mit Alkohol so lange auf dem Wasserbade digerirt wurde, als sich noch etwas löste; das alkoholische Filtrat war gelbbraun und fluorescirte schön grün.

3) Das in Wasser unlösliche färbte Alkohol goldgelb mit spurenweiser Fluorescenz; der alkoholische Auszug wurde durch einige Tropfen Salzsäure grün fluorescirend und heller gelblich; die Fluorescenz verschwand aber wieder auf Zusatz von Ammoniak, und es trat wieder lebhaft goldgelbe Färbung ein.

4) Das in Alkohol unlösliche gab mit Alkohol und etwas Salzsäure digerirt eine prächtig grüne fluorescirende, im durchscheinenden Licht dunkelgranatrothe Lösung, welche durch destillirtes Wasser bedeutend verdünnt werden kann und dennoch prachtvoll fluorescirt, während die Farbe im durchscheinenden Licht hellgoldgelb wird.

5) Der Kubalack löste sich in wässeriger Lösung von Aetznatron dunkelgranatroth und mit grüner Fluorescenz, welche aber weder in Schönheit noch in Intensität mit dem oben erwähnten prachtvollen Grün verglichen werden kann. Nach Neutralisation mit Salzsäure entstand ein bräunlichgelber Niederschlag, dessen Filtrat gelb und stark grün fluorescirend war; dieser Niederschlag löste sich in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure zur gelbbraunen prachtvoll fluorescirenden Flüssigkeit auf. Wie Aetznatronlösung verhielt sich Ammoniakflüssigkeit.

III. Darstellung aus dem Kubaholze.

Das Kubaholz ist die beste Sorte Gelbholz des Färbermaulbeerbaumes, *Morus tinctoria.* Das zu meinen Versuchen

angewandte war fein geraspeltes aus der Farbholzmühle und Extractfabrik des Herrn R. Geigy in Kleinbasel. Es wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgekocht, als sich noch etwas darin löste; die filtrirten Auszüge wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand, das feste Extract, zeigte folgendes Verhalten:

1) Das rothbraune Pulver wurde mit kochendem Alkohol digerirt; der filtrirte Auszug war im durchscheinenden Licht dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Diese Fluorescenz war jedoch nicht so schön wie die am Auszuge der Druckfarbe und des Kubaholzlacks beobachtete; sie verschwand durch Zusatz von Salzsäure und kam nach sorgfältiger Neutralisation der Säure wieder zum Vorschein.

Nachdem das Extract nochmals mit kochendem Alkohol erschöpft war, welcher sich weit heller und weit weniger fluorescirend färbte, wurde der ungelöst gebliebene Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure digerirt, wodurch er schon in der Kälte, schneller in der Wärme fast ganz aufgelöst wurde. Diese stark saure Flüssigkeit fluorescirte nur spurenweise bei gelbbrauner Farbe im durchscheinenden Licht; die Fluorescenz erschien aber nach Neutralisation mit Ammoniak.

Der mit noch mehr Alkohol versetzte stark verdünnte gelbbraune und nur spurenweise fluorescirende Auszug erhielt durch Alaunlösung prachtvolle grüne Fluorescenz wie die am Uranglase beobachtete (besser nach Filtration des sich ausscheidenden Alauns wahrzunehmen), während seine Farbe im durchscheinenden Licht unverändert blieb. Die durch Alaun wach gerufene Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben; wohl aber durch Natron- oder Kalilösung, welche bis zur Wiederauflösung des entstandenen Thonerdehydrats zugesetzt wurden.

Wie Alaun wirkten auch salzsaure, essigsaure und schwefelsaure Thonerde.

2) Beim Schütteln des Extractpulvers mit Aether entstand ebenfalls ein im reflectirten Licht grün fluorescirender Auszug, welcher durch genannte Thonerdesalze eine prachtvolle grüne Fluorescenz annahm.

3) Beim Schütteln des Extractes mit Amylalkohol ent-

stand eine wenn verdünnt braungelbe, wenn concentrirt schön dunkelgranatrothe Flüssigkeit, welche ebenfalls fluorescirte und sich wie folgt verhielt:

a) durch Salzsäure verschwand die Fluorescenz, und kam wieder nach Neutralisation mit Ammoniak;

b) durch Zusatz von Alaunlösung wurde sie prachtvoll grün fluorescirend, ähnlich dem Uranglase; diese Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure schwächer, durch einen grossen Ueberschuss verschwand sie total, kam aber wieder durch sorgfältige Neutralisation mit Ammoniak; durch einen Ueberschuss von Natron- oder Kalilösung und von Ammoniak wurde sie aufgehoben, während die Flüssigkeit im durchscheinenden Licht gelbbraune Farbe annahm; durch nachherige sorgfältige Neutralisation der alkalischen Basen mit Salzsäure kam die Fluorescenz wieder.

Wie die Lösung in Amylalkohol verhielt sich auch diejenige des Extracts in Methylalkohol.

Wenn man die Methyl- oder Amylalkohollösung mit Alkohol bedeutend verdünnt, so dass sie hellgelb wird und nur noch spurenweise fluorescirt, so erscheint auf Zusatz der erwähnten Thonerdesalze lebhafte schöne grüne Fluorescenz. Man braucht bloss von dem durch Alaunlösung entstehenden Alaunniederschlage abzufiltriren, um eine prächtig grün fluorescirende Lösung zu Versuchen zu besitzen. Selbst beim Hineinwerfen von fester salzsaurer Thonerde in die Extractlösung nimmt diese die Fluorescenz an.

4) Der wässerige Auszug des Extracts fluorescirte nicht, nahm aber auf Zusatz von Alaunlösung schöne grüne Fluorescenz an, während er im durchscheinenden Licht heller, resp. goldgelb, wurde. Gleichzeitiger Zusatz von Alkohol erhöht die Intensität und Schönheit der Fluorescenz.

Im Kubaholze finden sich hauptsächlich zwei Stoffe, welche von ganz besonderem Interesse sind, die Moringerbsäure oder das Maclurin, wie sie Hlasiwetz und Pfaundler genannt haben, und das Morin. Ich musste natürlich meine Aufmerksamkeit auf diese beiden Körper lenken und stellte sie nach der in Ch. Gerhardt's Lehrbuche der organischen

Chemie beschriebenen Methode dar. Schon in Gerhardt findet sich angegeben, dass die concentrirte ätherische Lösung der Moringerbsäure im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich sei. Von prachtvoller Fluorescenz wie die hier beschriebene ist aber dort keine Rede. Ich habe nun die nach Gerhardt's Vorschrift dargestellte Moringerbsäure mehrmals aus ihrer wässrigen Lösung umkrystallisirt. Schon ihre Lösung in Methylalkohol fand ich grün fluorescirend; die Fluorescenz wird prachtvoll durch Zusatz von Alaunlösung; durch Silbernitratlösung und einige Tropfen Ammoniak wurde die Lösung beim Kochen dunkler und sehr stark graubräunlich fluorescirend, selbst bei starker Verdünnung. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen des Morin fluorescirten nicht, wohl aber zeigte sich in dessen alkoholischer Lösung durch Silbernitratlösung Reduction und in der vom Silber abfiltrirten Flüssigkeit grauolivengrünliche Fluorescenz, welche selbst nach Monaten nicht verschwand.

Erst nach Beendigung der mit der Druckfarbe, dem Kubaholzlacke und dem Kubaholze angestellten Versuche kamen mir die sehr interessanten und ausführlichen Aufsätze von H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (dies. Journ. **90** und **94**) *über das Morin und das Maclurin* zu Gesicht, worauf ich wiederum diese beiden Körper, dieses Mal streng nach dieser beiden Herren Methode darzustellen begonnen habe, um mit den dabei zu gewinnenden ganz reinen Substanzen Versuche anzustellen.

In dem Aufsatze Bd. **94** findet sich eine Beobachtung erwähnt, welche sich zwar weder auf das Morin noch auf das Maclurin bezieht, wohl aber hier Erwähnung verdient. Die beiden Herren sagen nämlich dort vom Isomorin, das sie aus Morin dargestellt haben: „Charakteristisch für diese rothen Krystalle ist ein höchst intensiver Dichroismus, den ihre alkoholische Lösung zeigt, wenn man sie mit etwas Alaunlösung versetzt. Besonders in grosser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit dann mit der gelben Farbe und dem grünen Reflexe des Uranglases."

Beim mechanischen Mischen der näheren Bestandtheile der grünen Druckfarbe, sowie bei der Darstellung des Kuba-

holzthonerdelacks, und bei der Darstellung des Kubaholzextracts möchte sich wohl schwerlich Isomorin bilden, wesshalb die von mir beobachtete Fluorescenz diesem Körper nicht zugeschrieben werden kann, um so mehr als schon die Auszüge des Kubaholzes schwache Fluorescenz zeigen und auf Zusatz von Thonerdesalzen prachtvolle grüne dem Uranglase ähnliche Fluorescenz annehmen. Wenn man fein geraspeltes Kubaholz in der Kälte mit Aethyl- oder Methyl- oder Amylalkohol oder mit Aether schüttelt, so zeigen die gelb gefärbten Auszüge schwache grüne Fluorescenz; setzt man hierauf essigsaure oder salzsaure oder schwefelsaure Thonerde oder Alaunlösung zu, so erscheint sofort die oben besprochene prachtvolle grüne Fluorescenz.

Ich begnüge mich für dieses Mal damit ein Mittel an die Hand gegeben zu haben, um sich in wenigen Minuten eine stark fluorescirende Flüssigkeit verschaffen zu können. Nähere Mittheilungen über die Fluorescenz der chemisch reinen eigentlich wirksamen Substanz werde ich in kurzer Zeit mitzutheilen im Stande sein.

Ich schliesse mit der Bemerkung, dass nach Versuchen, welche Herr Hofrath Prof. Müller in Freiburg i. B. angestellt hat, wenn man das Spectrum durch die in einem Glastroge enthaltene Flüssigkeit auffängt, die Frauenhofer'schen Linien von F bis gegen N hin mit einer Schärfe sich zeigen, wie bei keiner andern Flüssigkeit, namentlich auch viel schärfer als beim Uranglase, was wohl vorzugsweise daher rühren mag, dass die ganze Fluorescenzwirkung auf die äusserste Oberfläche concentrirt ist, so dass sie nirgends auch nur $^1/_2$ Mm. tief in die Flüssigkeit eindringt.

LXI.

Ueber *Aesculus Hippocastanum* L.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 55. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Mai 1867.)

Die besonderen Bestandtheile *), welche die verschiedenen Gewebe von *Aesculus Hippocastanum* in verschiedenen Entwicklungsepochen enthalten, lassen sich alle auf eine Fundamentalreihe von Verbindungen zurückführen, die ich mit dem Namen der Aesciglykolreihe bezeichnen will. Einige Glieder dieser Reihe sind bis jetzt in dieser Pflanze noch nicht nachgewiesen worden, können aber aus dem in der Pflanze Enthaltenen dargestellt werden. Wir finden die Glieder der Aesciglykolreihe theils als solche in Verbindung mit anderen Körpern, theils in homologe Substanzen umgewandelt, oder durch Substitution von Wasserstoff durch elektronegative Radicale in ihrer Zusammensetzung verändert. Der Ausgangspunkt der Reihe ist das Aesciglykol, ein zweiatomiger Alkohol $= C_{14}H_{10}O_4$ entsprechend dem Glykol $= C_4H_6O_4$. Die correspondirenden Glieder beider Reihen unterscheiden sich durch zehn Atome Kohlenstoff und vier Atome Wasserstoff von einander.

Ich setze beide Reihen neben einander.

Glykol	$= C_4H_6O_4$	Aesciglykol	$= C_{14}H_{10}O_4$
Glykolal	$= C_4H_4O_4$ **)	Aesciglykolal	$= C_{14}H_8O_4$
Glykolsäure	$= C_4H_4O_6$	Aesciglykolsäure	$= C_{14}H_8O_6$
Glyoxal	$= C_4H_2O_4$	Aesciglyoxal	$= C_{14}H_6O_4$
Glyoxalsäure	$= C_4H_2O_6$ ***)	Aesciglyoxalsäure	$= C_{14}H_6O_6$
Oxalsäure	$= C_4H_2O_8$	Aescioxalsäure	$= C_{14}H_6O_8$.

*) Unter besonderen Bestandtheilen verstehe ich diejenigen, welche nicht in allen Vegetabilien vorkommen, wie Cellulose, Eiweiss u. s. w.

**) Glykolal nenne ich den Aldehyd der Glykolsäure, isomer mit Essigsäure.

***) Glyoxalsäure von Kekulé, sogenannte Glyoxylsäure von Debus.

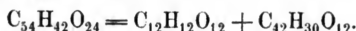
Das Aesciglykol findet sich umgewandelt in das homologe Aescigenin = $C_{24}H_{20}O_4$ in den Samen, das Aesciglyoxal in der Form von Aesculetin = $C_{18}H_6O_8$, durch Substitution von zwei Aequivalenten Wasserstoff durch Formyl abgeändert, die Aesciglyoxalsäure in Verbindung mit Phloroglucin als Gerbstoff der Rosskastanie. Die Aesciglykolsäure hat Hlasiwetz durch Behandlung von Quercetin mit Natriumamalgam erhalten. Die Aescioxalsäure erhält man durch Einwirkung von Alkalien auf Aesculetin und ebenso aus dem Aesculetin das Aescorcin = $C_{18}H_8O_8$, das Aesciglykolal ist, in dem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Formyl ersetzt sind.

Das mit dem Aesciglykol homologe Aescigenin findet sich in Form von drei verschiedenen Verbindungen in den Cotyledonen der Samen. Diese drei Körper sind die Aescinsäure, das Argyraescin und das Aphrodaescin. In der Sitzung vom 24. April 1862 habe ich der k. Akademie eine Untersuchung der reifen Samen der Rosskastanie vorgelegt. Die in dieser Untersuchung angeführten, zahlreichen Analysen zeigten mit wenig Ausnahmen einen geringeren Wasserstoffgehalt als den nach den aufgestellten Formeln berechneten. Die Annahme der Formel $C_{48}H_{38}O_8$ für das Aescigenin machte es nothwendig, bei der Spaltung des Argyraescin, Aphrodaescin und der Aescinsäure ausser der Bildung von Zucker, die sich leicht constatiren liess, auch die Entstehung eines Körpers anzunehmen, der vom Zucker sich durch ein Minus von 2 Atomen Sauerstoff unterscheidet. Da dieser Körper nicht dargestellt werden konnte, habe ich zu dem Worte Mannitan in der erwähnten Abhandlung stets ein Fragezeichen gesetzt. Diese Annahme wird ganz überflüssig und die Missstimmung der Analysen im Wasserstoffgehalte fällt weg, wenn man $C_{24}H_{20}O_4$ als die Formel des Aescigenin aufstellt. Die Zusammensetzung der essigsauren Verbindung dient dieser Formel zur Bestätigung und die Zusammensetzung der Aescinsäure und des Argyraescins wird bedeutend dadurch vereinfacht. Ich setze hier den vereinfachten Formeln dieser Körper die unentbehrlichsten analytischen Daten aus der erwähnten Abhandlung bei.

Argyraescin = $C_{54}H_{42}O_{24}$ (bei 130° C. getrocknet).

	Ber.	Gef.
C_{54}	58,06	57,82
H_{42}	7,53	7,70
O_{24}	34,41	34,48
	100,00	100,00

Säuren spalten in wässriger Lösung das Argyraescin in Zucker und Argyraescetin.

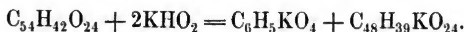


$$C_{54}H_{42}O_{24} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{42}H_{30}O_{12}.$$

Argyraescetin.

	Ber.	Gef.
C_{42}	66,67	66,48
H_{30}	7,94	8,16
O_{12}	25,39	25,36
	100,00	100,00

Argyraescin wird durch Behandlung mit Kali in propionsaures und aescinsaures Kali zerlegt.



$$C_{54}H_{42}O_{24} + 2KHO_2 = C_6H_5KO_4 + C_{48}H_{39}KO_{24}.$$

Aescinsaures Kali (saures).

	Ber.	Gef.
C_{96}	53,43	53,28
H_{79}	7,33	7,53
O_{47}	34,87	34,72
KO	4,37	4,47
	100,00	100,00

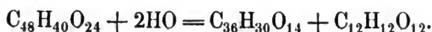
Aescinsaurer Baryt.

	Ber.	Gef.
C_{48}	49,01	48,99
H_{39}	6,64	7,00
O_{23}	31,31	31,21
BaO	13,04	12,80
	100,00	100,00

Aescinsäure.

	Ber.	Gef.
C_{48}	55,38	55,26
H_{40}	7,69	7,73
O_{24}	36,93	37,01
	100,00	100,00

Die Aescinsäure wird durch Säuren zerlegt in Telaescin und Zucker.

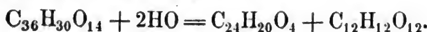


$$C_{48}H_{40}O_{24} + 2HO = C_{36}H_{30}O_{14} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Telaescin.

	Ber.	Gef.
C_{36}	60,34	60,02
H_{30}	8,38	8,62
O_{14}	31,28	31,36
	100,00	100,00

Telaescin wird in alkoholischer Lösung durch Salzsäure zerlegt in Zucker und Aescigenin.

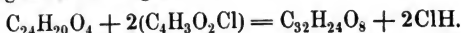


$$C_{36}H_{30}O_{14} + 2HO = C_{24}H_{20}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Aescigenin.

	Ber.	Gef.
C_{24}	73,47	73,43
H_{20}	10,20	10,12
O_4	16,33	16,45
	100,00	100,00

Aescigenin mit Chloracetyl behandelt giebt Salzsäure und essigsaures Aescigenin.



$$C_{24}H_{20}O_4 + 2(C_4H_3O_2Cl) = C_{32}H_{24}O_8 + 2ClH.$$

Essigsaures Aescigenin.

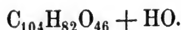
	Ber.		
C_{32}	68,57	68,24	68,42
H_{24}	8,57	8,77	8,89
O_8	22,86	22,99	22,69
	100,00	100,00	100,00

Das *Aphrodaescin* getrocknet.

	Ber.	Bei 120° C.	Bei 128° C.	Bei 130° C.
C_{104}	57,62	57,64	57,41	57,77
H_{83}	7,66	7,95	7,68	7,95
O_{47}	34,72	34,41	34,91	34,28
	100,00	100,00	101,00	100,00

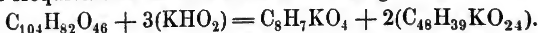
Aphrodaescin Baryt.

	Ber.	Gef.
C_{104}	54,66	54,52
H_{81}	7,09	7,17
O_{45}	31,54	31,89
BaO	6,71	6,42
	100,00	100,00



$$C_{104}H_{82}O_{46} + HO.$$

Das Aphrodaescin wird durch Kali in buttersaures und zwei Aequivalente aescinsaures Kali zerlegt.



$$C_{104}H_{82}O_{46} + 3(KHO_2) = C_8H_7KO_4 + 2(C_{48}H_{39}KO_{24}).$$

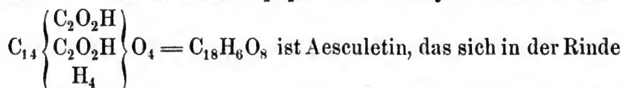
Das Aescigenin steht um $C_{10}H_{10}$ höher in der Reihe als das Aesciglykol $= C_{14}H_{10}O_4$. Es ist wahrscheinlich ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Amyl $(C_{10}H_{11})$ in dem Aesciglykol substituirt. Die Formel des Aescigenin wäre $C_{14}\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_9\end{matrix}\right\}O_4$. Wie die Substitution von Wasserstoff durch Säureradicale in anderen Gliedern derselben Reihe andeutet, ist das Aescigenin aus $C_{14}\left\{\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H_9\end{matrix}\right\}O_4$ durch Reduction gebildet worden.

Der Gerbstoff der Kastanien*) ist der Formel $C_{26}H_{12}O_{12}$

*) Ich habe durch die Untersuchung des Rosskastaniengerbstoffs nachgewiesen, dass dieser Körper kein sogenanntes Glukosid ist, durch

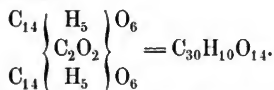
entsprechend zusammengesetzt, er zerfällt durch Alkalien in Phloroglucin und Aesciglyoxalsäure $= C_{14}H_6O_6$, die sogleich weiter zu Protocatechusäure oxydirt wird.

Aus der Aesciglyoxalsäure entsteht durch Reduction das Aesciglyoxal $= C_{14}H_6O_4$, das in der Pflanze eine Veränderung erleidet, die darin besteht, dass 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des Radicals C_2O_2H oder Formyl ersetzt werden.



$C_{14}\left\{\begin{matrix} C_2O_2H \\ C_2O_2H \\ H_4 \end{matrix}\right\}O_4 = C_{18}H_6O_8$ ist Aesculetin, das sich in der Rinde sowohl frei vorfindet, als auch in grösserer Menge in der Form von Aesculin.

Diese Bildungsweise des Aesculetin aus dem Gerbstoff ist ebenso einfach als die der Quercetinsäure $C_{30}H_{10}O_{14}$, die aus 2 Aeq. von Aesciglyoxalsäure entsteht, indem aus jedem 1 Atom Wasserstoff austritt und an die Stelle der beiden Atome ein Atom des Kohlensäureradicals substituirt wird. Die Quercetinsäure ist



$$\begin{matrix} C_{14} \\ \\ C_{14} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_2O_2 \\ H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O_6 \\ \\ O_6 \end{matrix} = C_{30}H_{10}O_{14}.$$

Aus ihr hat durch Behandlung mit Natriumamalgam **Hlasiwetz** die Aesciglykolsäure $C_{14}H_8O_6$ erhalten, indem er Quer-

Behandlung mit Säuren keinen Zucker liefert, dass die Säuren lediglich in der Art wirken, dass Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser aus dem Gerbstoff austreten. Der Gerbstoff ist aber in der Rinde allerdings begleitet von einem Glukosid, das durch Säuren in Zucker und Gerbstoff zerfällt, welcher Letztere unter Wasserentziehung weiter verändert wird. Durch fractionirte Fällung mit Bleizucker habe ich die Trennung dieser beiden Körper zu bewerkstelligen versucht und bin auch dahin gelangt, den Gerbstoff frei von der Zuckerverbindung zu erhalten. Es ist aber nicht gelungen umgekehrt die Zuckerverbindung rein von dem Gerbstoff zu erhalten. Im besten Falle erhielt ich durch Behandlung mit Säure 10,5 p.C. Zucker, während 46,15 p.C. hätten aus der reinen Zuckerverbindung erhalten werden müssen. Die procentische Zusammensetzung des Gemisches ist dieselbe, wie die des reinen Gerbstoffs; daraus ergiebt sich, dass die Zuckerverbindung der Formel $C_{38}H_{18}O_{18}$ entsprechen muss. Bei nicht ganz 100° C. getrockneten Gerbstoff $4(C_{26}H_{12}O_{12}) + HO$ giebt $C_{58,6}H_{4,6}O_{36,8}$, die Formel $C_{38}H_{18}O_{18}$ verlangt $C_{58,5}H_{4,6}O_{36,9}$.

cetin mit diesem Reductionsmittel behandelte *). In den Petalen von *Rosa gallica* L. fand Cartier Gallussäure und E. Filhol ausser Gallussäure auch Quercitrin, in den Blättern von *Thea chinensis* Sims. fand Hlasiwetz Gallussäure und Quercitrin, Bolley fand Quercetin in dem Holze von *Rhus Cotinus* L. Da *Rhus toxicodendron* und verwandte Pflanzen wie *Mangifera domestica* Gaertn. Gallussäure enthalten, so wird auch bei *Rhus Cotinus* diese Säure oder statt ihr Tannin vorhanden sein. Wie aus der Aesciglyoxalsäure in *Aesculus Hippocastanum* und *Pyrus Malus*, so entsteht in *Rosa gallica* und *Thea chinensis* aus Gallussäure die Quercetinsäure. Die Gallussäure muss dabei zu Aesciglyoxalsäure reducirt werden. Verbindungen mit 18 Atomen Kohlenstoff entstehen, wie es scheint, sehr häufig in den Pflanzen, indem eine Säure, ein Aldehyd oder Alkohol, der 14 Atome Kohlenstoff enthält, ein Radical, das vier Atome Kohlenstoff enthält, aufnimmt, ein Radical der Aethyl- oder Glykolreihe.

Die Phloretinsäure in der Rinde von *Pyrus Malus* entsteht, indem Aethyl an die Stelle von Wasserstoff in die Aesciglyoxalsäure des Gerbstoffs tritt, $C_{18}H_{10}O_6$ ist $C_{14}\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_5 \end{matrix}\right\}O_6$. Es scheint dabei die Aesciglyoxalsäure in die isomere Salicylsäure überzugehen. In den Kaffeebohnen ist es offenbar die Chinasäure, die das Material zur Bildung der Kaffeesäure giebt, welche Hlasiwetz in Essigsäure und Protocatechusäure spaltete. Auch in den Rinden der Cinchonen findet sich Chinasäure neben dem Chinagerbstoff, der nach Hlasiwetz durch Alkalien in Essigsäure und Protocatechusäure spaltbar ist. In analoger Weise findet die Bildung von Cinnamylverbindungen aus Benzoylverbindungen statt. Eine Sorte Benzoëharz enthält Zimmtsäure und Benzoësäure (Kolbe) zu

*) Die Everniasäure scheint ein Körper von ganz ähnlicher Zusammensetzung zu sein. Wenn $C_{34}H_{16}O_{14} = \begin{matrix} C_{18} \\ \\ C_{14} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_9 \\ C_2O_2 \\ H_7 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O_8 \\ \\ O_4 \end{matrix}$ ist, so begreift sich leicht ihr Zerfallen in



$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure}} + C_2O_4.$$

gleichen Aequivalenten. Das Acaroïdharz enthält nach Stenhouse Benzoësäure und Zimmtsäure und Fremy's Cinnameïn ist ein Aether, gebildet aus Zimmtsäure und Benzylalkohol. Neben einer Verbindung, die durch Alkalien Orcin als Spaltungsproduct liefert (Hlasiwetz), enthält die Aloë eine Substanz, die als Spaltungsproduct Paracumarsäure giebt.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Versuche über, welche bis jetzt mit dem Aesculetin ausgeführt wurden.

Lässt man kurze Zeit eine concentrirte Aetzkalilösung auf Aesculetin in der Siedhitze einwirken, so wird eine Spaltung des Aesculetin bewerkstelligt. Eines der Spaltungsproducte ist Ameisensäure. Hat die Einwirkung längere Zeit gedauert, so findet man neben Ameisensäure oder statt dieser Oxalsäure, in Folge der bekannten Umwandlung, welche die Ameisensäure unter diesen Verhältnissen erleidet. Das zweite Spaltungsproduct wird in dem Momente, in dem es entsteht, verändert und in zwei Körper umgewandelt, wovon der eine mit der Protocatechusäure gleich zusammengesetzt, in seinen Eigenschaften aber von dieser Säure wesentlich verschieden ist. Diese mit der Protocatechusäure isomere Säure ist die Aescioxalsäure. Einmal habe ich statt ihr die gewöhnliche Protocatechusäure erhalten, ohne einen Grund für die Verschiedenheit des Resultats angeben zu können.

Wirft man Aesculetin in eine siedende, höchst concentrirte Lösung der vierfachen Menge von Kalihydrat in Wasser, so löst sich dasselbe sogleich mit sehr schön rother Farbe auf. Diese Farbe der in grossen Blasen siedenden Flüssigkeit geht sehr schnell in eine gelbrothe über und an der Oberfläche und den Rändern, wo die Luft zutreten kann, färbt sich nun die Flüssigkeit dunkelgrün. Sobald nach einigen Minuten das Sieden in grossen Blasen aufgehört hat, stellt man die Silberschale, in welcher die Operation vorgenommen wird, in kaltes Wasser und übergiesst deren Inhalt mit Schwefelsäurehydrat, das mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt ist. So erhält man eine bräunlichgelbe Flüssigkeit, in welcher wenig von einem schwarzen Körper suspendirt ist, der von der Flüssigkeit durch ein Filter getrennt wird. Er löst sich in Alkohol mit schwarzbrauner Farbe und bleibt nach dem

Verdunsten des Lösungsmittels als eine schwarze, glänzende, spröde Masse zurück, leicht zu einem schwarzen Pulver zerreiblich. Er verdankt seine Entstehung dem Zutritt der Luft; wird die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, so bildet sich keine Spur dieses in Wasser unlöslichen Körpers.

Wird die von diesem Körper abfiltrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man ein saures Destillat, dessen Verhalten gegen Quecksilberoxyd und Silberlösung die Gegenwart der Ameisensäure erkennen lässt. Mit kohlensaurem Blei gekocht, wurde eine Lösung von ameisensaurem Blei erhalten, welche beim Verdunsten Krystalle dieses Salzes lieferte. Alkohol entzog denselben kein essigsaures Blei. Ich überzeugte mich durch die Analyse, dass das Bleisalz die von Göbel angegebene Zusammensetzung ($C_2HPbO_4 + HO$) besitze. Dem Rückstand der Destillation kann durch Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, beinahe alle organische Substanz, bis auf wenig braune Materie entzogen werden. Der gelbe, ätherische Auszug hinterlässt bei der Destillation eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche, gegen den Sauerstoff der Luft sehr empfindliche, amorphe Masse. Wird deren wässrige Lösung kalt mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd vermischt, so wird das Silber als Spiegel an den Wänden des Gefässes ausgeschieden, in dem die Mischung gemacht wurde.

Wie schon oben bemerkt wurde, enthält die Flüssigkeit Oxalsäure, wenn die Einwirkung des Alkalis auf das Aesculetin längere Zeit angedauert hatte. Das Bleisalz der Oxalsäure und das der Protocatechusäure oder der damit isomeren Aescioxalsäure lassen sich durch Behandlung mit Essigsäure und Wasser leicht von einander trennen.

Die Darstellung der Aescioxalsäure gelingt auch bei Anwendung von Baryt statt Kali.

In einen Kolben wurde Aesculetin und krystallisirtes Barythydrat gebracht und der Verschluss durch einen dreifach durchbohrten Pfropf hergestellt. Durch eine Bohrung wurde ein Rohr gesteckt, bestimmt Wasserstoff einzuleiten, durch die zweite Bohrung eine Röhre zum Abzug des Gases

und Dampfes, durch die dritte Bohrung eine Trichterröhre, deren Trichter durch einen eingeschliffnen Glasstab luftdicht verschlossen werden konnte. Nachdem alle Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde siedendes Wasser durch die Trichterröhre eingegossen und auf dem Sandbade die Masse zwei Stunden lang im Sieden erhalten. Das abdestillirende Wasser wurde zeitweilig ersetzt. Anfangs bildet sich die schön gelbe Verbindung des Aesculetin mit Baryt. Ihre Farbe wird fort schwächer gelb, zuletzt ist alles schwach graugelblich gefärbt. Leitet man statt Wasserstoff nun Kohlensäure in das Gefäss, so lange eine Absorption stattfindet, so bleibt im Wasser eine Barytverbindung gelöst, welche an der Luft sogleich roth wird. Giesst man verdünnte Schwefelsäure zu, bis aller Baryt abgeschieden ist und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so erhält man eine blassbräunliche Flüssigkeit, welche sich langsamer durch den Sauerstoff der Luft verändert. Man destillirt sie im Vacuumapparate bis auf einen geringen Rückstand ab und lässt diesen über Schwefelsäure in der Leere verdunsten. Die so erhaltene, klebrige Masse wurde zwischen feuchter Leinwand und Papier ausgepresst, um die klebrige, braune Mutterlauge zu entfernen, wieder in wenig Wasser gelöst und im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde abermals gepresst und dadurch beinahe alle anhängende Mutterlauge entfernt. Die so gereinigte Substanz wurde in wenig Wasser gelöst, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bleibt dabei eine weisse, aus unendlich kleinen, nur bei starken Vergrösserungen unter dem Mikroskope erkennbaren Krystallen bestehende Masse zurück. Diese Krystalle sind die Aescioxalsäure. Sie lässt sich leicht durch einige Reactionen auch in Lösung von der Protocatechusäure unterscheiden. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenvitriollösung weder gefärbt noch gefällt, nach Zusatz von kohlensaurem Natron wird die Flüssigkeit aber intensiv blau. Eisenchlorid der wässrigen Lösung der Säure zugesetzt, färbt sie rothbraun, ein Zusatz von Soda verändert diese Färbung in purpurviolett.

0,139 der Säure, über Schwefelsäure getrocknet, gaben
0,2486 Kohlensäure und 0,0103 Wasser.

0,100 dieser Säure verloren bei 105° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet 0,0103 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_{14}	84	48,84	48,79
H_8	8	4,65	4,64
O_{10}	80	46,51	46,57
	172	100,00	100,00

Wenn $C_{14}H_8O_{10}$ zwei Aequivalente Wasser verliert und zu $C_{14}H_6O_8$ wird, berechnet sich der Wasserverlust zu 10,4 p.C., gefunden wurden 10,3 p.C. Wasser. Aus der Beschreibung der Darstellung geht schon hervor, dass diese Säure nicht direct neben Ameisensäure aus Aesculetin gebildet werden konnte. Wenn sich Aesculetin bei Behandlung mit Alkalien in Aesculetinsäure umwandelt und diese bei fortgesetzter Einwirkung unter Bildung von Ameisensäure zerlegt wird, so muss neben dieser ein Körper entstehen, der entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_4$ zusammengesetzt ist. Dieser erfährt im Momente seiner Entstehung eine Umwandlung, wie unter ähnlichen Verhältnissen Bittermandelöl, Valeraldehyd und Glyoxalsäure sie erleiden. Bittermandelöl zerfällt bekanntlich in Benzoësäure und Benzylalkohol, Valeraldehyd in Amylalkohol und Baldriansäure, Glyoxalsäure in Oxalsäure und Glykolsäure. Ebenso nun muss sich die Substanz $C_{14}H_6O_4$ verhalten. Sie zerfällt nach dem Schema $2(C_{14}H_6O_4) + 2HO = C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_6O_6$ höchst wahrscheinlich in zwei Producte, wovon das eine unter Aufnahme von Sauerstoff in $C_{14}H_6O_6 + 2O$ oder $C_{14}H_6O_8$ übergeht. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese beiden Producte, die sich aus $C_{14}H_6O_4$ bilden, im unveränderten Zustande zu erhalten, hoffe aber noch zu diesem Ziele zu gelangen.

In einer Notiz über Aesculetin und Origanumöl (Sitzber. d. mathem.-naturw. Klasse d. k. k. Akad. d. Wissensch. **13**, 169; dies. Journ. **64**, 29) habe ich das Verhalten des Aesculetin gegen eine siedende Lösung von doppelt schwefligsaurem Ammoniak erwähnt und die Farbenveränderungen angegeben, welche diese Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak an der Luft unter Sauerstoffaufnahme wahrnehmen lässt. In der Abhandlung: Ueber die krystallisirten Bestandtheile der Rosskastanie (dies. Journ. **90**, 433) habe ich die Zusammen-

setzung der Verbindung angegeben, welche beim Behandeln des Aesculetin mit siedender Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron entsteht. Die Formel, welche dieser Verbindung zukommt, ist:



$$C_{18}H_6O_8 + NaO,HO,S_2O_4 + HO.$$

Da aus dieser Verbindung kein unverändertes Aesculetin mehr erhalten werden kann, so besteht die Einwirkung des schwefligsauren Salzes darin, dass das Aesculetin in einen isomeren Körper umgewandelt wird, den ich Paraaesculetin nennen will. Aus der Verbindung mit schwefligsaurem Natron abgeschieden, ist er ein schwierig in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslicher, im Vacuum über Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung in undeutlichen Krystallen zu erhaltender, gelblicher Aldehyd. Nach langem Stehen über Schwefelsäure hält er noch viel Wasser zurück, das erst bei höherer Temperatur zu entfernen ist.

0,1466 über Schwefelsäure getrocknetes Paraaesculetin gaben 0,2594 Kohlensäure und 0,0683 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	48,43	48,26
H_{11}	11	4,93	5,17
O_{13}	104	46,64	46,57
	223	100,00	100,00



$$C_{18}H_{11}O_{13} = C_{18}H_6O_8 + 5HO.$$

Bringt man diesen Körper mit Wasser befeuchtet unter eine Glocke, unter welcher sich eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit befindet, so färbt er sich augenblicklich roth, einige Minuten später wird er schmutzig violett und nach Verlauf einiger Minuten ist eine prachtvoll azurblaue Flüssigkeit entstanden. Diese verliert über Schwefelsäure ihr überschüssiges Ammoniak und wird dadurch roth, mit starker, rother Fluorescenz. Zusatz von Säuren macht die blaue Flüssigkeit roth, sie sieht wie eine mit Säuren versetzte Lakmuslösung aus. Um die Zusammensetzung des Körpers kennen zu lernen, der diese Farbenerscheinungen hervorbringt, habe ich zu verschiedenen Malen ein Bleisalz desselben dargestellt. Behufs der Darstellung eines solchen Salzes ist es nicht nöthig, sich

freies Paraaesculetin darzustellen, man kann die Doppelverbindung mit schwefligsaurem Alkali dazu verwenden.

Wird Aesculetin mit dem doppeltschwefligsauren Alkali gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, als noch ein Geruch bemerkbar ist, die rückständige Masse mit Ammoniak versetzt, wodurch sie roth, dann schmutzig violett und zuletzt azurblau wird, die blaue Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar ist und die rothgewordene Masse mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein hellblauer Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Man vertheilt ihn dann in wenig Wasser und setzt Essigsäure zu, filtrirt die entstandene rothe Lösung von dem Ungelösten ab und setzt dem Filtrate Alkohol zu. Die ersten Antheile der entstehenden Fällung entfernt man durch Filtriren und fällt das Filtrat mit Alkohol vollends aus. Das so erhaltene Bleisalz sammelt man auf einem Filter, wäscht es mit Alkohol aus und trocknet es. Es ist indigblau und nimmt unter dem Polirstahl kupferrothe Farbe und Metallglanz an.

0,4207 über Schwefelsäure im Vacuo getrocknetes Bleisalz gaben 0,2822 Kohlensäure und 0,0631 Wasser.

0,1942 gaben 0,1227 Bleioxyd.

In 100 Theilen ist die Zusammensetzung folgende:

		Ber.	Gef.
C_{54}	324	18,32	18,29
H_{24}	34	1,36	1,65
N_3	42	2,37	16,88
O_{33}	264	14,92	
10PbO	1115	63,03	63,18
	1769	100,00	100,00

$C_{54}H_{24}N_3O_{33}, 10PbO = 3(C_{18}H_7NO_{10}, HO) + 10PbO$. Das Salz verlor bei 100° C. Wasser.

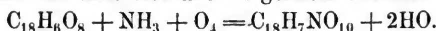
Ein ganz auf dieselbe Weise zwei Jahre später dargestelltes, bei 100° C. getrocknetes Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4841 gaben 0,1973 Kohlensäure und 0,04 Wasser.

0,4169 gaben 0,3272 Bleioxyd, oder in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	10,92	11,11
H_7	7	0,71	0,92
N	14	1,41	9,49
O_{10}	80	8,09	
7PbO	780,5	78,87	78,48
	989,5	100,00	100,00

Die mit Bleioxyd verbundene Substanz hat also die Zusammensetzung: $C_{18}H_7NO_{10}$, sie entsteht aus Paraaesculetin, Ammoniak und Sauerstoff nach folgendem Schema:



$$C_{18}H_6O_8 + NH_3 + O_4 = C_{18}H_7NO_{10} + 2HO.$$

Die Verbindungen dieses Körpers mit Basen zeigen auffallende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Orceïn. Ich nenne daher die Substanz $C_{18}H_7NO_{10}$, Aescorceïn. Von dem Orceïn unterscheidet sich der Körper durch ein Plus von C_4O_4 und da im Aesculin zwei Aequivalente des Radicals C_2O_2H enthalten sind, so rührt dieses Mehr von C_4O_4 von zwei Aequivalenten C_2O_2H her, die 2 Aequivalente Wasserstoff substituiren. Das Aescorceïn wäre demnach Orceïn worin 2 Formyl- 2 Wasserstoffäquivalente ersetzen.

Schreibt man das Orceïn $C_{14}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\}O_6$, so ist das Aescorceïn $= C_{14}\left\{\begin{matrix} C_2O_2H \\ C_2O_2H \\ H_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right\}O_6$. Ich komme weiter unten auf eine andere Entstehungsweise dieses Körpers zurück.

Wenn Aesculetin mit nascirendem Wasserstoff in Berührung kommt, so nimmt es diesen leicht auf. Man erhält verschiedene Producte, je nachdem man den Wasserstoff in saurer oder alkalischer Lösung auf das Aesculetin wirken lässt. Da Aesculetin durch die Einwirkung von Alkalien leicht in Aesculetinsäure übergeht, so war zu erwarten, dass durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Aesculetin eine Hydroaesculetinsäure sich bilden würde, wie aus Cumarin die Melilotsäure entsteht. Die Einwirkung ist aber minder einfach. Wird Aesculetin in heisses Wasser gebracht und Natriumamalgam nach und nach in Stücken eingetragen, so erhält man eine Flüssigkeit, die sehr empfindlich gegen den

Sauerstoff der Luft ist, durch den sie augenblicklich roth gefärbt wird. Durch Zusatz von Essigsäure wird das Rothwerden verzögert, durch Zusatz von Schwefelsäure gänzlich gehindert. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit kann durch Aether eine Substanz ausgezogen werden, die nach dem Abdestilliren des Aethers als amorphe, blassgelbe Masse zurückbleibt. In der wässrigen Lösung dieser Substanz erzeugt Bleiessig einen gelben Niederschlag, der an der Luft roth wird. Die abtropfende Flüssigkeit ist gleichfalls roth gefärbt. In der wässrigen, mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit ist eine zweite Substanz enthalten, die durch Bleizuckerlösung weiss gefällt wird. Dieser Niederschlag wird an der Luft rosenroth. Das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, giebt eine weingelbe Flüssigkeit, die im Vacuo über Schwefelsäure zu einer amorphen, gelben Masse eintrocknet. Das Product, dessen ich habhaft zu werden suchte, entsteht weder bei dieser Behandlungsweise des Aesculetin, noch bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Aesculetin in sauren Flüssigkeiten. Ich suchte daher die Wirkung eines Alkali, so wie einer Säure möglichst zu vermeiden. Kohlensäure durfte als unschädlich betrachtet werden. Der Erfolg war der Voraussetzung entsprechend. In einen Kolben wurde Quecksilber geschüttet und ein Brei von Aesculetinkrystallen darauf gebracht. Ein Rohr, aus dem sich Kohlensäure entwickelte, tauchte unter das Quecksilber. Nachdem ein sehr rascher Strom von Kohlensäure in Gang gesetzt war, wurde Natriumamalgam in haselnussgrossen Stücken von Zeit zu Zeit eingetragen. Die Kohlensäureentwicklung war so stürmisch, dass das Quecksilber und die wässrige Flüssigkeit heftig durcheinander geworfen wurden. Das Natron musste, so wie es gebildet wurde, bis auf Spuren sogleich in doppeltkohlensaures Salz umgewandelt werden. Die Krystalle von Aesculetin verschwinden bald, statt Aesculetin ist ein weisser, pulvriger Körper in der Flüssigkeit suspendirt. Nachdem alles Aesculetin eine Umwandlung erfahren hatte, wurde die wässrige Flüssigkeit von dem Quecksilber getrennt und etwas Essigsäure zugesetzt und filtrirt. Der in der Flüssigkeit suspendirte Körper blieb auf dem

Filter. Die ablaufende Flüssigkeit enthält kleine Mengen der Körper, die bei der Behandlung von Aesculetin mit Wasser und Natriumamalgam entstehen. Die auf dem Filter gesammelte Substanz wurde mit Essigsäure haltendem Wasser, reinem Wasser und Weingeist gewaschen. Sie ist in allen neutralen Lösungsmitteln theils sehr schwer löslich, theils unlöslich, ebenso in sauren Flüssigkeiten. Sie theilt diese Eigenschaft mit der isomeren Insolinsäure von A. W. Hofmann. Sie löst sich in Alkalien wie die isomere Kaffeesäure von Hlasiwetz mit grüner Farbe, die an der Luft sehr bald in Roth übergeht. Bei der trocknen Destillation wird dieser Körper beinahe ganz in Kohle und Wasser zerlegt, es destilliren nur sehr kleine Mengen einer Flüssigkeit von brenzlichem Geruch über, aus welcher sich sehr bald kleine Krystalle ausscheiden, welche unverändert verflüchtigte Substanz zu sein scheinen.

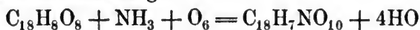
Die Analyse dieses Körpers gab folgendes Resultat:

0,1219 bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,2682 Kohlensäure und 0,0472 Wasser.

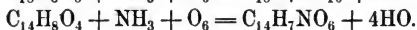
Auf 100 Theile berechnet besitzt dieser Körper folgende Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	60,00	60,00
H_8	8	4,44	4,30
O_8	64	35,56	35,70
	180	100,00	100,00

Das Aesculetin hat somit 2H aufgenommen. Dieser Körper kann als Orcin angesehen werden, in dem 2H durch $2(C_2O_2H)$ ersetzt sind. Ich nenne ihn Aescorcin. Befeuchtet, der Einwirkung von Ammoniakgas und Luft ausgesetzt, geht er äusserst schnell in Aescorceïn über. Diese Umwandlung ist ganz analog der Bildung des Orceïn aus Orcin, wie das beifolgende Schema zeigt.



$$C_{18}H_8O_8 + NH_3 + O_6 = C_{18}H_7NO_{10} + 4HO$$



$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + O_6 = C_{14}H_7NO_6 + 4HO.$$

Ob das Aescorcin bei Behandlung mit Alkalien Orcin und Ameisensäure liefert, bin ich eben im Begriffe zu untersuchen.

Ich habe, wie wohl mit negativem Resultat versucht, das Aesculetin zu $C_{18}H_6O_{10}$ zu oxydiren. Eine wässrige Lösung des Aesculetin wird beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd, noch energischer von Mangansuperoxyd angegriffen. Beim Kochen einer wässrigen Aesculetinlösung mit Quecksilberoxyd wird dieses sogleich schwarz. Eine alkalische Kupferoxydlösung mit Aesculetin erwärmt giebt sogleich eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Eine Lösung von saurem, chromsauren Kali, so wie Salpetersäure wirken heftig auf Aesculetin ein. Es entstehen jedoch bei allen diesen Oxydationen Gemische von amorphen Substanzen, die sich nicht sicher trennen lassen *). Als schwefelsaures Silber zur Oxydation des Aesculetin angewendet wurde, indem auf 178 Theile Aesculetin soviel Silbersalz genommen wurde, dass 216 Theile Silber darin enthalten waren, wurde durch Sieden der Flüssigkeit metallisches Silber erhalten. Die Hälfte des Aesculetin war in braune, harzartige Substanzen, die andere Hälfte in einen isomeren Körper verwandelt worden, der schwierig in kleinen, körnigen Krystallen erhalten wird.

0,2362 bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,5235 Kohlensäure und 0,0775 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet:

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	60,67	60,45
H_6	6	3,37	3,65
O_8	64	35,96	35,90
	178	100,00	100,00

Bessere Resultate scheint das Paraaesculetin bei der Oxydation zu geben, ich werde die Ergebnisse der Untersuchung bald mitzutheilen im Stande sein. Gleichzeitig werde ich eine Anzahl von Körpern kennen lehren, die aus dem Paraaesculetin abstammen und sauerstoffreicher sind als das Aescorceïn.

Naturgemäss schliesst sich an das hier Gegebene die Untersuchung des Fraxetin an, welches seiner Zusammensetzung nach zum Aesculetin in demselben Verhältnisse steht, wie Propionsäure zu Acetaldehyd.

*) Oft, wie bei der Anwendung von Salpetersäure, entsteht Oxalsäure.

Merkwürdiger Weise bildet sich das Fraxin aus Aesculin zu einer Zeit, die man als eine Zeit der Ruhe zu bezeichnen pflegt. Die Rinde um Mitte bis Ende December gesammelt, enthält mindestens zehnmal soviel Fraxin, als Rinde, die im Hochsommer gesammelt wurde und entsprechend weniger Aesculin.

Fassen wir kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dass der Gerbstoff der Rosskastanie das Material ist, aus dem Aesculetin, Fraxetin, somit Aesculin und Fraxin, Quercitrin, Aescinsäure, Argyraescin und Aphrodaescin gebildet werden. Die in der Pflanze vorgehende chemische Action ist ein Reductionsprocess, durch den die Säure $C_{14}H_6O_6$ in den zweiatomigen Alkohol $C_{14}H_{10}O_4$ übergeführt wird. Die mannigfaltigen Producte, die wir in der Pflanze finden, entstehen aus den Gliedern dieser mit $C_{14}H_6O_6$ beginnenden, mit $C_{14}H_{10}O_4$ endenden Reihe durch Aufnahme von C_2O_2 aus Kohlensäure und H aus Wasser. Das Radical der Kohlensäure wie bei der Quercitrinbildung oder die Verbindung dieses Radicals mit Wasserstoff (C_2O_2H) bei der Aesculetinbildung treten an die Stelle von Wasserstoff in die Glieder der Aesciglykolreihe ein. Das anfangs gebildete Radical der Ameisensäure geht in Propionyl und Butyryl über, zuletzt in Amyl.

Es bleibt im Stoffwechsel dieser Pflanze noch Manches aufzuklären, was ich, soviel in meinen Kräften steht, noch zu erforschen bemüht bin, wie die Bildung des Gerbstoffs u. s. w.

Es ist klar, dass bei dem Keimen der Samen der umgekehrte Vorgang stattfinden muss, dass von dem Alkohol der Uebergang zur Säure, d. h. ein Oxydationsprocess vor sich gehen muss, in Folge dessen die durch Reduction gebildeten Producte wieder zurückverwandelt werden in jene Körper, aus denen sie entstanden sind.

LXII.

Analysen von Mineralien aus Wermland.

Aus dieser Provinz Schwedens sind jüngst mehrere Mineralien, theils neue, theils schon bekannte der Analyse unterworfen worden und darüber theilt J. C. Igelström Folgendes mit. (Oefversigt af Vetensk.-Akad. Förhandl. 1867. Nr. 1 pag. 11).

1) *Manganepidot* oder Piemontit, der bisher nur im strahlig krystallinischen Zustande bekannt ist, fand sich in zwei Mangangruben bei Jakobsberg (Kirchspiel Nordmark) in deutlichen sechsseitigen Prismen des monoklinischen Systems, daneben aber auch in Flocken, Adern, strahligen Massen. Die Krystalle, welche theils in dem Braunit führenden Kalkstein, theils in den umschliessenden Kalkmassen vorkommen, gleichen in Farbe, Strich und Löthrohrverhalten ganz denen von St. Marcel in Piemont, sie sind kirschroth bis blutroth durchsichtig und vollkommen nach der Längsrichtung spaltbar.

Zwei unter einander nahe übereinstimmende Analysen ergaben die procentige Zusammensetzung im Mittel

			Sauerstoff
$\dddot{Si}$	33,81		18,03
$\ddot{Al}$	18,58	8,69	12,46
$\ddot{Fe}$	12,57	3,77	
$\dot{Mn}$	4,85	1,10	9,85
$\dot{Ca}$	26,46	7,55	
$\dot{Mg}$	3,04	1,20	

Formel: $3\dot{R}_3\dddot{Si} + \ddot{R}_4\dddot{Si}_3$ oder $3\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + \ddot{R}_4\dddot{Si}_3$.

Der Glühverlust betrug 0,93 — 0,95 p.C. Das Mineral wird dabei etwas dunkler, behält aber selbst nach längerem Glühen seine schöne kirschrothe Farbe bei. [Der Vf. scheint nicht untersucht zu haben, ob alles Mangan als Oxydul oder theilweis auch als Oxyd vorhanden sei, was bekanntlich Sobrero gethan hat. Die Red.]

2) *Richterit* (Manganhornblende) von Pajsberg's Eisen- und Mangangruben. Die von Michaelsson analysirte alkal-

reiche Hornblende von Langbånshytta, welche äusserlich und im Löthrohrverhalten der von Nordenskjöld beschriebenen vom Baikalsee, mit dem Namen Kokscharowit belegten, gleicht, ist gleichzeitig von Breithaupt beschrieben und Richterit genannt worden. Da der Vf. das Pajsberger Mineral auf Grund äusserlicher Uebereinstimmung ebenfalls als Richterit bezeichnete, Breithaupt aber dagegen protestirte, weil der Blätterdurchgang beim Mineral von Langbåns 133—136°, bei dem Pajsberger 124° sei, so hat der Vf. letzteres analysirt und nach Abzug von etwas kohlensaurem Kalk und Magneteisen darin gefunden

$\dddot{Si}$	52,23
$\dot{Mn}$ . . .	11,37
$\dot{Mg}$ . . .	21,03
$\dot{Ca}$ . . .	5,20
Alkalien .	8,22

Darnach unterscheidet sich das Pajsberger Mineral von dem von Langbåns nur durch einen doppelt so grossen Mangangehalt, und der Vf. hält beide für identisch, wenn es sich ausweisen sollte, dass die Abgabe über den Blätterdurchgang auf einem Irrthum beruhte.

3) *Cataspilit* von Langbåns Eisengruben.

Dieses Mineral findet sich reichlich eingesprengt (*κατασπιλαζω*) in kleinen erbsengrossen Drüsen in dem ganzen Berglager eines grauen Chloritganges. Es hat die Krystallform des Cordierit und scheint eine Verwandlung desselben zu sein, doch hat es ein eigenthümliches Aussehen und verdient deshalb einen besonderen Namen.

Farbe aschgrau, durchscheinend in dünnen Kanten. Härte = 2,5. An der Luft ist es anfangs schimmernd wie Perlmutter, dann läuft es roth an und wird schliesslich durch und durch roth. Auf Kohle schmilzt es ziemlich leicht zu einer Emailkugel. Durch Salzsäure fast völlig zersetzbar unter Abscheidung flockiger Kieselsäure. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ergab sich die Zusammensetzung

$\dddot{Si}$	40,05
$\dddot{\bar{Al}}$ mit etwas $\dddot{\bar{Fe}}$	28,95
$\dot{Ca}$	7,43
$\dot{Mg}$	8,20

$\dot{K}$	6,90
$\dot{Na}$	5,25
Glühverlust . .	3,22—1,0.

$$\text{Formel: } 3\dot{R}_3\dddot{Si} + 5\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}.$$

4) *Hyalophan* von Jakobsberger Mangangruben.

Dieses lange mit Adular verwechselte Mineral fand sich zuerst eingesprengt im Dolomit des Binnenthals (Wallis). In der oben erwähnten Kalksteinmasse der Jakobsberger Grube trifft man es mit dem Manganepidot (s. oben Nr. 1) in mehreren Linien breiten Adern und zwar in einer grauweissen kieseligen Bergart, die eigene Bänke in dem Kalk bildet.

Uebrigens gleicht das Mineral einem gewöhnlichen rothen Feldspath in Blätterdurchgang, Härte u. s. w. Die Zusammensetzung ist

$\dddot{Si}$ . . .	51,14
$\dddot{\bar{Al}}$ . . .	22,86
$\dot{Ba}$ . . .	9,56
$\dot{Ca}$ . . .	4,28
$\dot{Mg}$ . .	3,10
$\dot{K}$ und $\dot{Na}$	9,06 (Verlust).

Es unterscheidet sich also von dem Hyalophan des Binnenthales durch einen geringeren Barytgehalt.

Das kieselige Muttergestein ist ebenfalls ein Hyalophan, aber derb und von geringerem Barytgehalt

$\dddot{Si}$	50,90
$\dddot{\bar{Al}}$	21,09
$\dot{Ca}$	13,30
$\dot{Ba}$	3,50
Alkalien, $\dot{Mg}$ und $\dot{Mn}$.	11,21 (Verlust)

Weder der Manganepidot, noch der körnige Kalkstein enthalten Baryterde, ebensowenig findet sich in dem krystallisirten wie in dem dichten Hyalophan oder in dem Kalkstein eine Spur Schwefelsäure und man kann daher den Barytgehalt nicht einer Einmengung von Schwerspath zuschreiben.

LXIII.

Ueber den Smirgel von Chester in Massachusets.

Das genaue Studium der geologischen Beschaffenheit von den Smirgellagern in Kleinasien und Griechenland, welches J. L. Smith im Jahre 1846 und den folgenden vorgenommen hatte, hat jetzt als Frucht die Entdeckung eines bedeutenden Lagers dieses Minerals in der Grafschaft Chester (Massachusets) gebracht. Die nächste Ursache war die Auffindung des die asiatischen Smirgel stets begleitenden Margarits in einer bis dahin auf Eisenerz durchsuchten Grube und der Smirgel selbst war als das gewünschte Eisenerz betrachtet worden (Sill. Journ. [2] **42**, Nr. 124 p. 83).

Die Grube liegt nahezu im Mittelpunkt der grünen Gebirge am westlichen Rande des Staates Massachusets, etwa halbwegs zwischen den Flüssen Hudson und Connecticut, und befindet sich in einem Gneiss und Glimmerschiefergestein, welches mächtige Talkschiefer und Serpentine eingelagert enthält. Die Smirgelader, etwa 4 Fuss dick, liegt nahe am Zusammenstoss der grossen westlichen Gneissformation mit dem östlichen Glimmerschieferzug, noch im Gneiss, welcher an dieser Stelle theils dicke Säume grobkörniger schwarzer Hornblende, theils Schnüren von Epidot führt. Quarz, Korund, Smirgel und magnetische Mineralien fehlen darin ganz, dagegen trifft man hie und da Kalkspath und gelegentlich Flecken von gelbem Kupfer (Rothkupfererz ?) und Malachit. Ganz anders ist es mit dem talkigen Gestein, welches an den Gneiss anstösst. Darin finden sich zerstreute Körner von Smirgel, Korund und Magnetit, aber auch kein Quarz oder freie Kieselsäure. In dem Glimmerschiefer dagegen erscheint der Quarz in mehr oder weniger dicken Schnüren oder weissen Flecken.

Der Smirgel von Chester gleicht am meisten dem von Gumuchdaph bei Ephesus. Er ist feinkörnig, bläulichschwarz wie mancher Magneteisenstein und begleitet von nicht kleinen Korundstücken. Er ist so innig gemischt mit letzterem und Magneteisen, dass die Trennung schwer oder unmöglich ist. Die Analysen weisen aus, dass auch stets etwas Kieselerde

und Titansäure beigemengt ist, bisweilen auch ein wenig Magnesia. Es schwankte die Zusammensetzung in folgenden Zahlen

	1.	2.	3.	4.	5.
Thonerde . .	44,01	50,02	51,92	74,22	84,02
Magneteisen .	50,21	44,11	42,25	19,31	9,63
Kieselerde .	3,13	3,25	5,46	5,48	4,81

No. 5 war der Rückstand von No. 2 nach Behandlung mit Salzsäure und kann schon Korund ziemlich rein genannt werden.

Obgleich ein steter Eisengehalt im Smirgel sich findet, so scheint dieser doch nicht, wie Jackson meint, in chemischer Verbindung (als Oxydul) mit Thonerde, sondern ein Gemenge zu sein, wofür die dem Korund gleiche Spaltbarkeit des Smirgels spricht. Will man aber mit Jackson und Shepard dennoch eine solche Verbindung annehmen, so gehört der Smirgel in die Species des Spinells, es ist Eisenspinell $\dot{F}e\dddot{A}l$. Der Vf. theilt aber diese Ansicht nicht.

So grosse Schwankungen in der Zusammensetzung wie der Smirgel von Chester, zeigen auch die Proben von Kulah, Samos, Naxos u. s. w. und ebenso sind auch wesentliche Unterschiede in den Härtegraden der verschiedenen Sorten, selbst solcher, die gleichen procentigen Gehalt an Thonerde besitzen. Diess rührt daher, dass ein Theil der Thonerde in manchen Smirgeln als Korund, ein anderer Theil als in Verbindung mit Kieselerde anzunehmen ist. Aber man kann nicht durch die Analyse feststellen, in welchem Belang diess der Fall ist. Auch der Wassergehalt, den alle Smirgelsorten zu haben scheinen, ist von Einfluss auf den Härtegrad, wenigstens sind die wasserreichsten die weichsten und umgekehrt. Nicht minder ist der Eisengehalt von Wichtigkeit für die Milderung der Härte des Smirgels, die sonst völlig gleich der des Korunds sein würde.

Die den Smirgel begleitenden Mineralien sind ausser dem Korund und Magneteisen noch folgende: Diaspor in ausgezeichneten Krystallen, Chlorit von der Varietät Ripidolith, von Shepard Corundophilit genannt, Turmalin, Ilmenit, Brookit oder Rutil in haarbraunen Krystallen, Biotit und Margarit (Emerylit).

Der dunkelgrüne glimmerähnliche *Biotit* hat die Zusammensetzung

Kieselsäure	39,08
Thonerde	15,38
Magnesia	23,58
Eisenoxyd	7,12
Manganoxydul	0,31
Kali	7,50
Natron	2,63
Wasser	2,24
Fluor	0,76

also übereinstimmend mit dem von der Grafschaft Monroe (New-York).

Der *Margarit* hat die Zusammensetzung

Kieselerde	32,21
Thonerde	48,87
Kalkerde	10,02
Eisenoxyd mit Spur Titansäure	2,50
Manganoxydul	0,20
Magnesia	0,32
Natron und Spur Kali	1,91
Lithion	0,32
Wasser	4,61

Die früheren Analysen des Margarits sind nicht richtig, nach den neu wiederholten sind Margarit und Emerylit identisch.

Der Corundophilit, welcher in compacten Massen, bestehend aus Agglomeraten kleiner krystallinischer Tafeln, vorkommt, ist identisch mit den Chloriten vom Mt. Septlacs und St. Christophe und den Ripidolithen von Rauris und St. Gotthard. Da er schwer von den Begleitern rein auszusuchen war, so ist seine Analyse nur eine annähernd richtige. Er bestand aus

Kieselerde	25,06
Thonerde	30,70
Eisenoxydul	16,50
Magnesia	16,41
Wasser	10,62

LXIV.

Notizen.

1) Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft.

Die Angaben über den Kohlensäuregehalt der Luft über dem Meer widersprechen sich bekanntlich. Während Krüger (Schweigg. Journ. **35**, 379) in der Luft über der Ostsee an der mecklenburgischen Küste keine Kohlensäure fand, stellten Emmet und Dalton ihre Anwesenheit in der Luft über dem mittelländischen Meere fest. Später bestimmte Lewy den Kohlensäuregehalt der Luft des atlantischen Oceans und fand ihn bei Tage reicher als bei Nacht (Ann. d. Chem. u. Phys. (3) **17**, 5; dies. Journ. **54**, 252), und überhaupt grösser als über dem Lande.

Neuerlichst hat Thorpe die Luft über der irischen See 54° 11′ n. Br. und 4° 11′ w. L. etwa gleich weit von England, Schottland und Irland entfernt, im Monat August 1865 untersucht, ferner die Luft über dem atlantischen Ocean auf einer Reise nach Brasilien an 34 verschiedenen Orten zwischen 34° 43′ n. Br. u. 3° 12′ s. Br. (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 189).

Das Resultat dieser Untersuchungen war von denen Lewy's ganz abweichend. Es fanden sich in 10000 Vol. Luft im Mittel aus 26 Versuchen über dem irischen Meere 3,082, im Mittel aus 77 Versuchen über dem atlantischen Ocean 3,00 Kohlensäure, also entgegen Lewy's Angaben eine geringere Menge als in der Luft über dem Lande.

Die Zahlen der einzelnen Versuche, rücksichtlich deren wir auf das Original verweisen, thun ferner dar, dass der Kohlensäuregehalt in der Luft über dem Meere geringere und weniger ausgedehnte Wechsel erfährt, dass er in verschiedenen Breitegraden nahezu derselbe und an derselben Localität das Jahr hindurch constant ist. Es stellte sich ferner heraus, dass der Kohlensäuregehalt in der Luft über dem Meere am Tage 3,011, in der Nacht 2,993 betrug, also umgekehrt wie bei den Versuchen Boussingault's und Saussure's mit Landluft am Tage grösser als in der Nacht war, oder wenig-

stens keinen merklichen Unterschied zwischen den verschiedenen Tageszeiten wahrnehmen liess.

Derselbe Vf. hat auch (ib. p. 199) den Kohlensäuregehalt der Landluft bei Para 1° 27′ s. Br., 48° 28′ w. L. untersucht. Es ergab sich in 31 Versuchen für 10000 Vol. Luft 3,28 mitten in der Regenzeit (April und Mai 1866).

Den Grund für die Abweichung seiner Versuche von denen Lewy's sucht der Vf. hauptsächlich in den verschiedenen Bestimmungsmethoden der Kohlensäure. Während Lewy die eudiometrische Methode Regnault's befolgte, unter constantem Volum abzulesen, wobei sehr kleine Fehler im Druck grosse Irrungen herbeiführen, bediente sich der Vf. Pettenkofer's Methode, durch eine titrirte Lösung von Barytwasser die Kohlensäure absorbiren zu lassen und zurückzutitriren. Auch mag die lange (18—20 Monate) Aufbewahrung der gesammelten Luft, ehe sie zur Analyse gelangt, nicht ohne Einfluss auf die Kohlensäure geblieben sein, da Regnault eine Absorption derselben durch Glas beobachtete.

---

2) Ueber einige japanische Legirungen.

Unter den mancherlei in Japan üblichen Legirungen hat R. Pumpelly (Sill. Amer. Journ. [2] **42**, No. 124, p. 43) einige der bemerkenswerthesten, deren Darstellung gewöhnlich geheim gehalten wird, von einheimischen Metallarbeitern bereiten gesehen und theilt darüber Folgendes mit.

1) *Shakdo* ist eine Legirung von Kupfer und Gold, letzteres schwankend zwischen 1 und 10 p.C. Die daraus angefertigten Gegenstände werden polirt und hierauf in einer Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan gesotten, wodurch sie eine schöne bläulichschwarze Oberfläche bekommen. Der Vf. meint, dass diese durch eine dünne Schicht Gold hervorgerufen werde, welche in Folge der beim Sieden bewirkten Wegnahme von Kupfer blosgelegt sei. Man benutzt das Shakdo zu mannigfaltigen Verzierungen, wie Degenscheiden, Pfeifen, Schnallen etc.

2) *Gin shi bu ichi*, eine Legirung von Kupfer und Silber, in welcher der Silbergehalt 30 bis 50 p.C. beträgt, nimmt,

wenn sie mit der vorhin erwähnten Lösung gesotten wird, eine sehr beliebte graue Farbe an und dient ebenfalls zu Verzierungen.

3) *Mokume* erhält man durch Uebereinanderschweissung verschiedener Legirungen und Metalle, indem man 30 bis 40 Blätter (Bleche) von Gold, Silber, Shakdo, Kupfer, Ginshibuichi etc. vereinigt, in die Platte tiefe concentrische Kreise und dreieckige Mulden eingräbt, um parallele oder gewundene Linien hervorzubringen, und dann die Platte bis zum Verschwinden der Vertiefungen aushämmert, polirt und schliesslich in der oben erwähnten Lösung siedet. Sie zeigt dann die Farben des Shakdo, Ginshibuichi und Kupfers.

4) *Sinchu,* verschiedene Messingarten mit 33,3 p.C. Zink (die beste) und 21,2 p.C. Zink (die geringere).

5) *Karakone* (Glockenmetall) wird dargestellt, indem man zuerst das Kupfer schmilzt und dann die übrigen Zusätze einträgt. Es giebt 4 Arten, die beste besteht aus 10 Th. Kupfer, 4 Th. Zinn, $^1/_2$ Th. Eisen, $1^1/_2$ Th. Zink; die zweite aus 10 Kupfer, $2^1/_2$ Zinn, $1^1/_3$ Blei, $^1/_2$ Zink; die dritte aus 10 Kupfer, 3 Zinn, 2 Blei, $^1/_2$ Zink; die vierte aus 10 Kupfer, 2 Zinn, 2 Blei.

6) *Lothmetalle* für Glockenmetall: 20 Messing, 10 Kupfer, 15 Zinn;

für Messing: 10 Sinchu (1. Qualität), $1^1/_2$ Kupfer, 6 Zink;
für Silber: 10 Silber, 5—3 Sinchu (1. Qualität);
für Ginshibuichi: 10 Silber, 5 Sinchu (1. Qualität), 3 Zink;
für Mokume: 10 Silber, $1^1/_2$ Sinchu (1. Qualität);
für Shakdo: 3 fein Shakdo und 10 Zink;
für Zinn: 10 Zinn und 5 Blei.

Die aus Japan oft in den Handel kommenden Gegenstände mit hellrother Oberfläche, welche man meist für lackirt oder emaillirt hält, werden aus Kupfer angefertigt, welches durch und durch Oxydul enthält, und nachdem die gewünschte Form gegeben ist, polirt und in der oben erwähnten Lösung gesotten.

---

3) Titrirung der zusammengesetzten Aetherarten.

Die Unsicherheit, welche eine Elementaranalyse für die Reinheit einer Aetherart oft darbietet, hat A. Wanklyn auf den Gedanken gebracht, statt dessen lieber die Titrirung als Prüfungsmittel anzuwenden. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 170).

Reiner Essigäther und solcher mit 10 p.C. Alkoholgehalt geben z. B. nur einen Unterschied von 0,23 p.C. Kohlenstoff und 0,4 p.C. Wasserstoff, ein ähnliches findet statt beim essigsauren Amyloxyd, wenn es mit 10 p.C. Amylalkohol gemischt ist. Daher stammen wohl die abweichenden Angaben über den Siedepunkt des essigsauren Amyläthers.

Das Verfahren ist sehr einfach und ein ähnliches ist auch schon von Berthelot für gleichen Zweck angewendet worden. Eine titrirte Lösung von weingeistiger Kalilösung, etwa 6-procentig, wird im Ueberschuss zu der zu prüfenden Aetherart gebracht und in einer langhalsigen Flasche digerirt, wenn nöthig in zugeschmolzenem Rohr. Nach vollendeter Zersetzung, die meist durch Verschwinden des Geruchs nach Aether sich kennzeichnet, wird die ungesättigte Menge Kali zurücktitrirt. Dazu verwendet der Vf. eine etwa 4procentige Schwefelsäure und wählt als Marke die letzte deutlich alkalische Reaction, welche noch vorhanden ist, bevor der letzte Tropfen Säure das Lackmus roth färbt.

Die Belege, welche der Vf. aus Titrirungen des Benzoë-Butter-, Valerian- und Oxaläthers anführt, stimmen gut mit den berechneten Mengen überein.

---

4) Gehalt der Baumwollenfaser und einiger Samen an Phosphaten.

In der Regel nimmt man an, dass die Phosphate, welche bekanntlich reichlich in mancherlei Samen und anderen Pflanzentheilen vorkommen, nur dann richtig bestimmt werden können, wenn die organischen Bestandtheile zerstört sind. Calvert hat jedoch die Erfahrung gemacht, dass diess nicht zutrifft für Baumwolle und für einige andere Samen, vielleicht sogar für die meisten. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 303).

Verschiedene Baumwollensorten, sorgfältig gekämmt

und von den Samen gereinigt, wurden mit Wasser völlig erschöpft, die Lösung eingedampft, der Rückstand unter Zusatz von etwas Soda und Salpeter geglüht und in der Masse mittels Uranoxydsalz die Phosphorsäure bestimmt. Es enthielten

100	Grm.	ägyptische	Baumwolle	0,055	Grm.	$\ddot{\dot{P}}$
„	„	Orleans	„	0,049	„	„
„	„	Bengal	„	0,055	„	„
„	„	Surat	„	0,027	„	„
„	„	Carthagena	„	0,035	„	„
„	„	Macao	„	0,050	„	„
„	„	Cypern	„	0,050	„	„

Die so ausgewaschene Baumwolle wurde nachher getrocknet, verbrannt und die Asche auf Phosphate untersucht und man fand von letzteren nur noch Spuren vor.

Die gelöste Phosphorsäure scheint nach einer Probe an der cyprischen Baumwolle mit Magnesia verbunden zu sein, obwohl die Lösung auch Kalkerde enthielt. Der Vf. wird später diese Frage genauer beantworten.

Der Vf. wusch ferner aus den Aehren genommenen Weizen mit Wasser aus und fand in der Lösung beträchtliche Mengen Phosphorsäure und Magnesia. Ebenso verhielt es sich mit aus der Hülse geschälten französischen Bohnen. Schliesslich fand er dasselbe in dem Wasser, in welchem Kerne von Hasel- und Wallnüssen 48 Stunden lang eingeweicht gewesen.

---

5) Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen, wie Düngemitteln u. s. w.

werden nach Ch. Mène zweckmässig nach folgender Methode vorgenommen (Compt. rend. t. **64**, p. 62).

In eine irdene Retorte, wie solche bei der Bereitung des Sauerstoffs aus Braunstein angewandt wurde, bringt man Aetzkali und fügt dann die Substanz, die man vorher mit einer starken Natronlauge befeuchtet hat, in kleinen Ballen hinzu. Mit dieser Retorte wird ein mit einer Sicherheitsröhre versehener und mit verdünnter Salzsäure gefüllter Apparat verbunden. Die Retorte wird von oben an erhitzt und es entwickelt sich ein sehr gleichmässiger Strom von Ammoniak. Man kann die Hitze bis zur Kirschrothglühhitze steigen lassen,

ohne fürchten zu müssen, dass die Retorte Risse bekommt, und ist dann sicher, dass alle organische Substanz vollständig zerstört ist. Das Ammoniak wird als Ammoniumplatinchlorid gewogen. Directe Versuche mit Substanzen von bekanntem Stickstoffgehalt gaben sehr gute Resultate.

---

6) Mineralien aus der Smirgelgrube von Chester (Massachusets).

C. T. Jackson hat folgende analysirt (Sill. Amer. Journ. [2] 42, 107).

1) *Andesin.* Das von Shepard Indianit und vom Vf. für körnigen Quarz gehaltene Gestein gab sich bei der Analyse als Andesin zu erkennen. Dicht, feinkörnig in Textur, Bruch muschelig. Spec. Gew. 2,586. Härte = 7,5. Grünlich weiss. Zusammensetzung:

Kieselerde . .	62,00	60,00
Thonerde . .	24,40	25,00
Kalk	3,50	
Magnesia . .	0,70	
Natron . . .	8,07	
Wasser . . .	1,00	
	99,67	

2) *Margarit.* Spec. Gew. 3,03. Härte 3,5—4.

Kieselerde	29,84
Thonerde	53,84
Kalkerde	10,38
Magnesia	0,24
Alkalien	2,46
Wasser	1,32
Eisenoxyd	0,30
	98,38

3) *Diaspor.* Prismatische Krystalle, die mikroskopische von Brookit enthalten. Härte = 7. Spec. Gew. 3,39.

Wasser	14,8	14,75
Thonerde	83,0	—
Eisenoxyd mit Titansäure	3,0	4,50

---

7) Ueber feuerfesten Thon aus der Umgebung von Basel hat Dr. Friedrich Goppelsröder Versuche angestellt. Der Thon, welcher zu feuerfesten Backsteinen benutzt wird, findet sich bei Hofstetten und Witterschwiler.

Physikalische Eigenschaften.

Die Farbe von No. 1 und 2 war hellgelblich grau bis gelb, stellenweise weiss, mit Adern von der Farbe des Eisenrostes; die von No. 3 war graulichweiss bis gelb mit denselben Adern.

Alle drei Proben hafteten stark an der Zunge, zerfielen in Wasser unter Bläschenentwicklung und gaben damit angefeuchtet eine bindende plastische gelbe Masse.

Beim Reiben im Achatmörser knirschten No. 1 und 2 ziemlich stark, No. 3 etwas weniger. No. 1 und 2 brausten mit Salzsäure übergossen nur schwach an einigen Stellen, No. 3 etwas. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure löste sich aus allen drei, am meisten aus No. 3 eine ziemliche Menge Eisenoxyd auf und färbte sich die Salzsäure stark gelb, während sich nur wenig Kalk löste.

Sie enthielten keinen Schwefelkies.

Beim Glühen schwärzten sie sich vorübergehend nur sehr schwach, enthielten also nur wenig organische Substanz. Nach dem Glühen sahen Nr. 1 und 2 röthlich, No. 3 ziegelroth aus.

Chemische Analyse.

In den Durchschnittsproben der drei bei 100° C. getrockneten Thonmuster fand sich, in Gewichtsprocenten:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Kieselerde	76,919 p.C.	78,911 p.C.	53,425 p.C.
Thonerde	11,358 „	7,171 „	22,730 „
Eisenoxyd	3,084 „	3,031 „	6,378 „
Kalkerde	1,793 „	1,991 „	4,990 „
Magnesia	0,481 „	0,272 „	0,530 „
Wasser und Organisches	4,117 „	6,590 „	9,920 „
Kali	2,248 „ (Kali und Natron zusammen)	1,413 „	1,355 „
Natron		0,620 „	0,672 „

Der Glühverlust betrug bei

No. 1 : 3,998 Gewichtsprocent
„ 2 : 2,909 „
„ 3 : 7,422 „

Alle drei Thonproben enthielten neben chemisch gebundener Kieselerde noch Sand; beide sind in obigen Zahlen für Kieselerde inbegriffen.

Bekanntlich bestehen die feuerfesten Thone im Wesentlichen aus Kieselerde und Thonerde, von deren Mengenverhältnissen die Feuerfestigkeit abhängt. Durch einen Gehalt an Kalk, Eisenoxyd, Magnesia, Kali und Natron wird dieselbe vermindert; von diesen leicht schmelzbaren oder verschlackbaren Substanzen enthielten No. 1 und 2 eine unbedeutende Menge, No. 1 7,60 p.C., No. 2 7,32 p.C.; No. 3 enthielt weit mehr Eisenoxyd, Kalkerde und Magnesia, aber ungefähr gleich viel Alkalien, zusammen 13,93 p.C. Da die besten Sorten feuerfester Thone eine grosse Menge Kieselerde halten, so zeichnen sich No. 1 und 2 besonders vortheilhaft aus. Während aber No. 1 und 2 eine geringe Menge Thonerde enthalten, so gehört Thon No. 3 zu den ziemlich thonerdehaltigen. Dem schädlichen Einflusse des grösseren Eisenoxydgehalts wirkt der starke Quarzgehalt entgegen. Bei No. 3, welches weniger Kieselerde enthält, kann solche künstlich zugefügt werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass je reiner der hierzu benützte grobkörnige Sand ist, um so strengflüssiger die Waare wird. Durch eine länger andauernde Verwitterung und durch „Faulen“ kann der Eisengehalt, wenn nachher geschlämmt wird, ebenfalls vermindert werden.

Aus den Analysen der drei Proben ergiebt sich, dass hier, wie es auch anderwärts der Fall ist, Thonsorten von abweichender chemischer Zusammensetzung und also von verschiedenen Eigenschaften nahe bei einander vorkommen. Durch Mischung derselben in verschiedenen Verhältnissen werden Artikel für verschiedene Zwecke geliefert werden können.

---

8) Ueber ein Kieselessigsäureanhydrid.

Von

C. Friedel und **A. Ladenburg.**

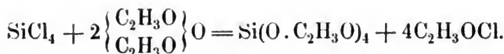
(Compt. rend. t. **64**, p. 84.)

Diesen Körper erhält man sehr leicht, wenn man Siliciumchlorid auf Essigsäure oder Essigsäureanhydrid einwirken lässt. Die Einwirkung lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$SiCl_4 + 4C_2H_4O_2 = SiO_4(C_2H_3O)_4 + 4HCl\ ^{*)}$$

und



$$SiCl_4 + 2\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O = Si(O\,.\,C_2H_3O)_4 + 4C_2H_3OCl.$$

Im ersten Falle entsteht Salzsäure, im letzten Chloracetyl, dessen Bildung wir nachgewiesen haben.

Am besten wendet man bei der Darstellung des Anhydrids ein Gemenge von Essigsäurehydrat mit Essigsäureanhydrid an, zu dem man etwas weniger als die entsprechende Menge Siliciumchlorid fügt. Man erhitzt diess Gemisch in einem Ballon, so dass die sich entwickelnden Dämpfe wieder in den Ballon zurückfliessen, so lange als sich noch Salzsäuredämpfe entwickeln. Nach dem Abkühlen erhält man das gemischte Anhydrid sehr schön krystallisirt.

Man befreit es von überschüssigem Essigsäureanhydrid und Chloracetyl, wäscht es mit wasserfreiem Aether und bringt es in trockne Luft.

Es ist dann ein krystallisirter schön weisser Körper, die erste krystallisirte organische Siliciumverbindung.

Bringt man ihn mit Wasser zusammen, so löst er sich darin unter Zischen auf und scheidet gallertartige Kieselsäure aus, während sich gleichzeitig Essigsäure bildet.

Unter gewöhnlichem Drucke lässt sich der krystallisirte Körper nicht destilliren; er zersetzt sich zwischen 160—170° unter Abscheidung von sehr aufgeblähter Kieselsäure und Essigsäureanhydrid. Bei 5 oder 6 Mm. Quecksilberdruck lässt er sich leicht ohne Zersetzung destilliren. Man erhält

*) H = 1, O = 16, C = 12, Si = 28, Cl = 35,5.

dann weisse, krystallinische Massen, die bei 110° schmelzen. Während der Destillation zeigt das Thermometer 148°.

Durch Alkohol wird er zersetzt unter Bildung von essigsaurem Aethyloxyd und gallertartiger Kieselsäure. In Aether löst er sich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Mit trocknem Ammoniak giebt er Acetamid und Kieselsäurehydrat.

Sowohl das mit Aether gewaschene, als auch das destillirte Product geben Zahlen, die folgender Formel entsprechen:



$$SiO_4(C_2H_3O)_4.$$

---

9) Zum Titriren des Kupfers

wendet man nach De Lafollye (Compt. rend. t. **64**, p. 83) anstatt des Schwefelnatriums, welches sich sehr leicht bräunt, zweckmässig eine wässrige Lösung von Cyankalium an, die stets farblos ist. Sein Verfahren beruht auf der Eigenschaft einer ammoniakalischen Kupferlösung durch Zusatz von Cyankalium vollständig entfärbt zu werden. Es genügt also eine sehr verdünnte titrirte Lösung von Cyankalium in die ammoniakalische Kupferlösung zu tröpfeln, bis zu dem Punkte der vollständigen Entfärbung, der sehr bestimmt eintritt.

---

10) Einwirkung der Alkalimetalle auf Schiessbaumwolle.

Wentw. L. Scott hat zufällig die Beobachtung gemacht, dass wenn Schiessbaumwolle mit Kalium oder Natrium in Berührung kommt, sie sofort explodirt, auch wenn sie völlig trocken ist und wenn jegliche Reibung vermieden wird. Die Amalgame dieser Metalle wirken nicht entzündend.

Unter vielen anderen Metallen, die er prüfte, fand der Vf. nur noch das fein gepulverte Arsen von Wirkung, aber nur dann, wenn das Gemisch geschlagen wird.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. 1865 Notices and Abstracts p. 35.)

---

11) Surrogat in der Papierfabrikation.

In Grossbrittanien pflegt man nach Dr. Stev. Macadam jetzt als Surrogat für Lumpen die Espartofaser, d. h. spani-

sches Gras zu verwenden, jedoch nicht für sich allein, sondern etwa zur Hälfte mit Lumpen vermischt. Denn die Faser ist sehr kurz und macht das Papier sehr zum Reissen geneigt.

Für die Zusammensetzung der Faser giebt der Vf.:

Wasser	9,62
Cellulose	56,28
Eiweissstoffe	5,46
Oel	1,23
Stärke, Gummi etc. . .	22,37
Asche	5,04

Das gereinigte Gras wird mit Natronlauge behandelt und die gebrauchte Natronlauge entweder mit kohligen Materialien (Sägespänen etc.) eingedampft und erhitzt, um Soda zu gewinnen oder in grossen Cisternen gesammelt, von wo sie allmählich in den Boden sickern. Man darf sie nicht in Flüsse laufen lassen, weil sie selbst verdünnt die Fische schnell tödtet.

Das aus dem spanischen Gras gefertigte Papier dient zur Zeit als Druckpapier für die meisten schottischen Zeitungen.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. 1865. Notices and Abstracts p. 33.)

12) Saphir auf der Smirgelgrube in Chester.

Neuerdings hat C. T. Jackson auf der Smirgelgrube Chester in Massachusets einen $^{3}/_{10}$ Zoll langen Saphir gefunden, ausgebildet als sechsseitige Doppelpyramide. Der Krystall war in magnesiahaltigen Kalkstein oder krystallisirten Dolomit eingebettet.

(Sillim. Amer. Journ. [2] 42, No. 126, p. 421.)

LXV.

Ueber das Glas.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. t. 64, p. 53.)

Das Glas, dessen Untersuchung ich im ersten Theile dieser Arbeit gebe, besteht aus Kieselsäure, Natron und Kalk; es enthält jedoch, da es in Thontiegeln bereitet wurde, etwas Thonerde und Eisenoxyd. Ferner findet man, wie ich früher angegeben habe, eine kleine Menge schwefelsaures Natron darin.

Das Natronsalz, was mit dem Sand und dem Kalk geschmolzen wird, ist bald schwefelsaures, bald kohlensaures Salz. Im letzteren Falle ist die Mischung gewöhnlich folgende:

Weisser Sand	290
Kohlensaures Natron . .	100
Kohlensaurer Kalk . .	50

und diess giebt ein Glas von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	77,04
Natron	15,51
Kalk	7,41

Im ersten Falle ist die Mischung diese:

Weisser Sand	270
Schwefelsaures Natron .	100
Kohlensaurer Kalk . .	100
Holzkohle	6—8

was folgende Zusammensetzung des Glases liefert:

Kieselsäure	73,05
Natron	11,79
Kalk	15,16

Diese beiden Glassorten werden in den Glasfabriken von Saint-Gobain dargestellt.

Es ist sowohl in technischer Beziehung wichtig, als auch von theoretischem Interesse, die Menge Sand kennen zu lernen, die man in das Glas einführen kann.

Die sehr feuerfesten Tiegel und die hohe Temperatur

der mir zu Gebote stehenden Oefen gestatteten mir Versuche darüber auszuführen.

Ich will die Details der Versuche hier nicht anführen, will nur erwähnen, dass ich die Menge des Sandes bis auf 400 Th. Sand statt 270—290 Th. steigern konnte.

Das Glas aus einer Mischung von 400 Th. Sand, 100 kohlensaurem Natron und 50 kohlensaurem Kalk besteht aus:

Kieselsäure	82,24
Natron	12,01
Kalk	5,75
	100,00

Das aus 400 Th. Sand, 100 schwefelsaurem Natron und 100 kohlensaurem Kalk enthält:

Kieselsäure	80,07
Natron	8,73
Kalk	11,20
	100,00

Nimmt man anstatt 400 Th. Sand nur 350 auf 100 schwefelsaures Natron und 100 kohlensauren Kalk, so hat das Glas folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	77,80
Natron	9,70
Kalk	12,50
	100,00

Es wurde eine Glastafel von 12 Meter Fläche und 11 bis 12 Mm. Dicke auf gewöhnliche Weise in einem Gasofen mit folgender Mischung dargestellt:

Sand von Chamery . .	350 Kilo
Schwefelsaures Natron .	100 „
Schwefelsaurer Kalk .	100 „
Arsenik	1 „
Kohle	6,5 „

Diese Mischung wurde in einen Hafen eingetragen. Die erste Schmelze dauerte ungefähr $1^1/_2$ Stunde länger als in den nebenstehenden Häfen, bei der zweiten Schmelze betrug diese Differenz ungefähr eine Stunde. Ein drittes Eintragen wurde nicht ausgeführt. Beim Giessen zeigt das Glas viel Sandkörner. Der Hafen verblieb im Ofen. Beim dritten Eintragen der andern Tiegel war das Glas klar und der Hafen erhielt etwas Beschickung.

Diess Glas gab die erste Tafel; es war merklich härter als das der nächsten Häfen, gut durchsichtig, enthielt aber noch einige Sandkörner. Der Hafen wurde wieder in den Ofen gebracht und ausgegossen. Das an den Wänden hängende Glas zeigte sich nach dem Erkalten milchig getrübt. Die Tafel aus diesem Glase wurde nach 4 Tagen aus der Form entfernt.

Die Theile, die auf der heissesten Stelle der Giessplatte gelegen hatten, zeigten die angehende Entglasung durch ein opalartiges Ansehen; die anderen hatten ihre Durchsichtigkeit behalten.

Beim Erhitzen dieses Glases bis zum Erweichen wurde es schnell vollständig entglast.

Das mit kohlensaurem Salz und 400 Th. Sand dargestellte Glas wurde gekühlt, bei einer etwas höheren Temperatur als die der Giessplatte, und zeigte sich dann undurchsichtig und entglast, es glich dem Bisquitporcellan. Ich fand, dass es nicht mehr als 3—4 Tausendtel schwefelsaures Natron enthielt, anstatt 2 p.C., wie es das Glas von gewöhnlicher Mischung enthält.

Das 350 Theile reine Kieselsäure enthaltende Glas ist sehr schön, obgleich schwach opalisirend; nach den Versuchen von Baille ist es ein schwach lichtbrechendes Crownglas und demnach sehr gut zu Mikroskoplinsen geeignet. Es zeigt fast dieselbe Dispersion wie das gewöhnliche Crownglas von Saint-Gobain, ist aber weniger lichtbrechend als dieses.

Die Versuche über Kühlen des sehr kieselreichen Glases sind sehr oft gemacht worden und stets erhielt man Gläser, die sich leicht entglasten, woraus man sieht, dass es unmöglich ist, das durch lange Erfahrung geprüfte Mengenverhältniss des Sandes zu den Basen zu erhöhen. Ueberschreitet man es nur um einige Hundertstel, so läuft man Gefahr, das Glas trübe werden zu sehen.

Ein geringerer Sandzusatz giebt bekanntlich ein leicht flüssigeres, weniger hartes und leichter angreifbares Glas, das sich allerdings weniger leicht entglast.

Thonerdeglas.

Man findet in allen Glassorten Thonerde, weil man sich in den Fabriken ausschliesslich der Thonhäfen bedient, die durch die Mischung angegriffen werden.

Die gewöhnlichen Gläser enthalten im Allgemeinen mehr Thonerde, als die weissen. Berthier fand 10,5 p.C. Thonerde im Glase von Saint-Etienne und Dumas bis 14 p.C. in einer andern Glassorte des Handels.

Die Eigenschaft des Bouteillenglases, sich leichter zu entglasen, als die einfacheren Gläser, wie Tafelglas, Fensterglas, schreibt man der Thonerde zu. Aber es ist keineswegs nachgewiesen, dass gerade das Bouteillenglas diesen Fehler in ausgezeichnetem Grade besitzt, directe Versuche scheinen sogar das Gegentheil zu beweisen und die von mir gemachte Annahme zu bestätigen, dass die Erscheinung der Entglasung stets auf ein hohes Verhältniss von Kieselsäure hinweist.

Ich bereitete ein Thonerdeglas von der einfachsten Zusammensetzung, durch Zusammenschmelzen dieser Base mit Kieselsäure und kohlensaurem Natron.

250 Th. Sand, 100 kohlensaures Natron und 25 reine trockne Thonerde wurden zusammengeschmolzen. Es gelang mir aber nicht, eine vollständige Läuterung herbeizuführen, trotzdem dass ich die Masse 120 Stunden im Gasofen bei sehr hoher Temperatur stehen hatte.

Das Thonerdeglas ist weiss, gut durchsichtig, vom spec. Gew. 2,380; es ist demnach viel leichter als Tafelglas. Seine Zusammensetzung ist folgende:

Kieselsäure	75,00
Natron	17,40
Thonerde	7,60
	100,00

Ich stellte mir andererseits Gläser, die sich leichter bearbeiten liessen, dar, durch Zusatz von kohlensaurem Kalk zu der Mischung von Sand, kohlensaurem Natron und Thonerde.

Zu folgender Mischung:

Sand	250
Kohlensaures Natron	100
Kohlensaurer Kalk	50

fügte ich nach und nach

I.	reine und trockne Thonerde	30 Theile
II.	" " " "	40 "
III.	" " " "	50 "
IV.	" " " "	60 "
V.	" " " "	70 "
VI.	" " " "	80 "
VII.	" " " "	90 "
VIII.	" " " "	100 "

No. I blieb 24 Stunden im Ofen; es gab ein leichtflüssiges Glas; läuterte sich aber nur sehr langsam, was jedenfalls damit im Zusammenhange steht, dass es selbst bei sehr hoher Temperatur viel teigiger als das thonerdefreie Glas ist.

Ich glaubte, dass die Thonerde sich so wie Chromoxyd, mit dem sie isomorph ist, verhalten und sich aus dem Glase in Form von Krystallen abscheiden würde. Diess geschah nicht, das Glas blieb homogen und durchsichtig.

Es wurden Stücken dieses Glases bis zum Erweichen erhitzt. Erst nach 48 Stunden bemerkte man Spuren angehender Entglasung, aber die innere Masse blieb klar.

No. II und III verhielten sich beim Schmelzen und Wiedererhitzen wie No. I.

No. IV, ist ein wenig teigiger und leichter zu entglasen.

No. V unterscheidet sich nicht mehr vom thonerdefreien Glas: es scheint sich weniger leicht zu entglasen als No. IV. Nach 240stündigem Erhitzen bis zum Weichwerden war es noch nicht entglast, während Spiegelglas hierbei vollständig entglast war.

No. VI enthält Spuren von nicht eingeschmolzener Thonerde, man kann es als das thonerdereichste Glas ansehen, das man aus dem oben angegebenen Material unter den genannten Umständen erhält.

Nach diesen Thatsachen und gegen die allgemeine Annahme scheint die Thonerde die Entglasung nicht herbeizuführen; jedenfalls ist sicher, dass Natron-Kalkglas, welches starke Quantitäten von Thonerde enthält, viel schwieriger zu entglasen ist als Spiegelglas.

Immer wurden vergleichsweise bei den Versuchen neben dem Thonerdeglas Stücken von Spiegelglas erhitzt.

Das kalkhaltige Thonerdeglas ist gefärbter als Glas ohne diesen Zusatz. Diess hängt damit zusammen, dass das kalkhaltige Glas die Tiegelmasse viel stärker angreift, als das Alkali-Thonerdeglas, indem durch den Kalk-Zusatz mehr Thonerde in das Glas eingeht.

Nach den optischen Versuchen, die Baille mit diesen Glassorten angestellt hat, sind es Crowngläser mit sehr schwachem Brechungsvermögen. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass mit dem Zusatz von Thonerde der Brechungsindex sich erhöht, während in demselben Maasse die Dispersion abnimmt. Beim Krystallglas im Gegentheil wächst sowohl die brechende Kraft als auch die Dispersion mit dem Gehalte an Blei.

Magnesiaglas.

Magnesia bildet mit Kieselsäure und Natron ein weisses Glas, das dem gewöhnlichen Glase gleicht.

Es wurde ein gutes Product erhalten beim Zusammenschmelzen von

Sand	250 Th.
Kohlensaurem Natron	100 „
Magnesia	50 „

das folgende Zusammensetzung gab:

Kieselsäure	68,9
Natron	16,2
Magnesia	14,9
	100,0

Das spec. Gew. betrug 2,47. Es ist etwas weniger leicht schmelzbar und teigiger als das Spiegelglas. Es entglast sich sehr leicht.

Ein anderes Glas wurde aus folgendem Gemisch dargestellt:

Sand	250 Th.
Kohlensaures Natron	100 „
Kohlensaurer Kalk	60 „
Magnesia	50 „

was diese Zusammensetzung gab:

Kieselsäure	65,7
Natron	15,0
Kalk	7,3
Magnesia	12,0
	100,0

Der Tiegel, welcher diess Glas enthielt, wurde bei einer verhältnissmässig niederen Temperatur aus dem Ofen entfernt. Es zeigte sich, das die glasige Masse mit einer Krystallschicht bedeckt war. Bei der Kühlung bekam die Masse sehr schnell das Ansehen des verglühten Porcellans.

Um ein ganz durchsichtiges Glas zu erhalten, muss man es sehr flüssig ausgiessen und bei so niederer Temperatur als möglich kühlen.

Sein spec. Gew. beträgt bei + 15° 2,54.

Man sieht hieraus, dass die Magnesiagläser sehr leicht entglast werden und dass man suchen muss, das Kalk-Magnesiaglas bei Glasgemischen, die oft wieder aufgewärmt werden müssen, zu vermeiden.

Es geht hieraus hervor, dass die Kieselsäure sich in sehr wechselnden Verhältnissen mit den Basen zu verbinden vermag, und dass man in ein Glas die verschiedenartigsten Oxyde mischen kann, ohne dass dadurch die Mischung nach dem Erkalten ungleichförmig wird. Die Formeln, die einige Chemiker gewissen Glassorten des Handels gegeben haben, sind demnach ganz ohne Werth. Ueberdiess war das Aequivalent des Silicium bis zum Jahre 1845 nur schlecht bestimmt.

Die Gläser können nur als einfache Gemenge verschiedener bestimmter Verbindungen betrachtet werden.

Ueber die Färbung des Glases.

Glas, das in einem Platintiegel aus reinem kohlensauren Natron, weissem mit Salzsäure gewaschenen Sand von Fontainebleau und aus weissem Marmor dargestellt, zeigte eine ausserordentlich schwache grünliche Färbung, die aber bei einer Dicke von einigen Centimetern deutlich wahrzunehmen war.

Ob diese Färbung dem Glase eigenthümlich oder durch Spuren von Eisen hervorgebracht ist, habe ich nicht entschieden. Es wurde mehrere Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, ohne dass eine Veränderung daran wahrgenommen werden konnte.

Das Glas, was fabrikmässig in Thontiegeln aus den

besten Rohmaterialien, aus reinem schwefelsauren Natron oder aus kohlensaurem Natron von 85° dargestellt wird, zeigt entweder eine gelblichgrüne oder meergrüne Farbe, die von Eisen, welches man nie vermeiden kann, herrührt. Das eisenhaltigere Fensterglas ist grüner gefärbt als das Spiegelglas.

Alle diese Glassorten färben sich im Sonnenlichte mehr oder weniger gelb und zwar um so stärker, je weniger grünlich sie vor der Bestrahlung waren. Es genügt bei hellem Sonnenlicht eine Bestrahlung von einigen Stunden, um die Farbenwandlung beobachten zu können und die dicksten Glasstücken werden in Zeit von einigen Wochen durch die ganze Masse gelb.

Der Schnitt gewisser Fenstergläser erscheint nach der Bestrahlung fast schwefelgelb. Jede Fensterscheibe wird unter dem Einflusse des Lichts gelb und wenn man diess nicht immer bemerken kann, so liegt diess an der geringen Dicke der Schicht, die fast nie $1\frac{1}{2}$ Mm. überschreitet.

Das von einem starken Eisengehalt sehr tief gefärbte grüne Fensterglas unterliegt im Lichte einer Veränderung. Aber selbst nach jahrelanger Bestrahlung zeigt es noch die grüne Farbe, wenn auch etwas verändert. Ich glaube, dass alle Tafelglassorten des Handels vom Lichte verändert werden.

Eine Fensterglassorte, das sogenannte Doppelglas (zweimal so dick als gewöhnliches), färbt sich sehr auffallend; nimmt man eine weisse Unterlage, so erkennt man deutlich eine gelbe Färbung.

Erhitzt man die durch das Licht gelb gefärbten Gläser wieder bis zum Dunkelrothglühen, so nehmen sie die ursprüngliche schwach grünliche Farbe wieder an. Durch Bestrahlung werden sie wieder gelb gefärbt und durch neues Erhitzen erlangen sie ihre frühere Farbe wieder. Diesen Versuch kann man mit demselben Material immer wieder anstellen. Das Glas behält seine Durchsichtigkeit und erhält weder Streifen noch Bläschen.

Eine Temperatur von 300—350° ist noch zu niedrig, um die Farbenwandlung hervorzubringen.

Im diffusen Tageslichte, in einem Zimmer z. B., scheint sich das Glas nicht gelb zu färben oder wenigstens erst nach

einer langen Reihe von Jahren. Ich habe Glasstücke seit 15—20 Jahren aufbewahrt, ohne dass sich ihre Farbe merklich verändert hätte.

Bevor ich diese Erscheinungen zu erklären versuche, will ich noch anführen, dass

1) Reines Glas, das frei von schwefelsauren Alkalien und ohne Eisengehalt ist, sich nicht färbt.

2) Dass bei gleichem Metallgehalte das Eisenoxyd viel weniger färbt als das Oxydul, und dass die Gelbfärbung viel stärker ist, als dass sie durch den Eisengehalt des Glases bedingt sein könnte.

3) Dass nur eine Spur eines Sulfurets nöthig ist, um das Glas gelb zu färben.

Jedes Glas, was durch das Sonnenlicht gelb gefärbt wird, enthält Eisenoxydul und schwefelsaures Natron. Durch die Wirkung des Lichts wird aus diesen Eisenoxyd und Schwefelnatrium gebildet, welche beide aber durch die Einwirkung der Hitze die ursprünglichen Verbindungen regeneriren und dem Glase die frühere Färbung ertheilen.

Die Reactionen zeigen in dem durch das Sonnenlicht gelb gefärbten Glase eine Spur von Schwefelmetall an, während sich in dem Glas vor der Bestrahlung nicht die kleinste Menge nachweisen liess.

Ich habe früher gezeigt, dass die Metalloide, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Phosphor und Wasserstoff das Glas gelb färben, weil sie das schwefelsaure Salz zu Schwefelmetall reduciren; reines Glas wird von diesen reducirenden Mitteln, weil es frei von schwefelsaurem Natron ist, nicht gefärbt.

Die Erscheinung, dass Glas, welches durch Sonnenlicht gelb geworden ist, sich beim Erhitzen entfärbt, während das auf andere Weise durch Einwirkung von reducirenden Mitteln oder durch directen Zusatz von Schwefelmetall gelb gefärbte Glas diess nicht thut, erklärt sich auf folgende Weise:

In dem Glase, was durch Reduction des schwefelsauren Salzes bei hoher Temperatur gelb gefärbt worden ist, findet sich das Eisen in Form von Eisenoxydul, das auf Schwefelalkali ohne Wirkung ist.

Dagegen ist das Eisen in dem durch die Sonnenstrahlen

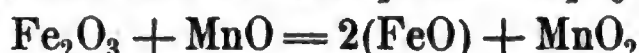
gelb gefärbten Glase, als Eisenoxyd vorhanden, welches in der Wärme das Schwefelalkali in schwefelsaures Metalloxyd umzuwandeln vermag.

Faraday hat eine eben so merkwürdige Färbung des Glases durch das Sonnenlicht beschrieben *). Er beobachtete, dass gewisse englische Fensterglassorten durch andauernde Wirkung des Sonnenlichts eine purpurrothe Färbung annahmen. [Die gleiche Erscheinung hat sich an den Oberlichtgläsern der Münchner Pinakothek gezeigt. D. Red.]

Diese Färbung ist den Glasfabrikanten nicht unbekannt; sie erscheint bei den Glassorten, die gleichzeitig Eisenoxyd und Manganoxydul enthalten. Ist ein Glas zu dunkel gefärbt, so fügt man Pyrolusit in der Menge zu, dass alles vorhandene Eisen in Eisenoxyd übergeführt wird und das Mangan sich zu Oxydul reducirt. Manganoxydul färbt das Glas nicht und Eisenoxyd weniger als Oxydul.

Auch das im Lichte violett gefärbte Glas wird durch Einfluss der Hitze wieder entfärbt. Erhitzt man es nahe zur Dunkelrothgluth, so geschieht die Umwandlung. Diess Glas abermals dem Sonnenlichte ausgesetzt, giebt nach einiger Zeit die Amethystfarbe, die durch Erhitzen wieder zerstört wird u. s. w.

Die Färbung scheint dadurch bewirkt zu werden, dass das Eisenoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an Manganoxydul abgiebt und diess zu MnO_2 oder Mn_2O_3 oxydirt:



$$Fe_2O_3 + MnO = 2(FeO) + MnO_2$$

oder



$$Fe_2O_3 + 2(MnO) = 2(FeO) + Mn_2O_3.$$

Die Erhitzung bringt demnach die entgegengesetzte Reaction hervor, welche die Entfärbung erklärt.

Die Thatsache aber, dass manganhaltiges Glas, das im Sonnenlichte violett gefärbt wird, auch durch plötzliches Abkühlen diese Färbung zeigt, wird durch diese Theorie nicht erklärt.

*) Ann. d. Chem. u. Phys. 25.

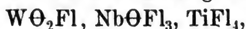
LXVI.

Ueber Hermann's Untersuchungen, das Niobium, Tantal und Ilmenium betreffend.

Von

C. Marignac.

Herr Hermann hat in mehreren Abhandlungen (dies. Journ. **99**, 21 u. 279; **100**, 385) meine Theorieen bezüglich der Constitution der Verbindungen des Niobiums und des Tantals bestritten; ich glaube aber, dass die Gründe, auf welche er sich dabei stützt, leicht zu widerlegen sind. Ohne auf die einzelnen Abhandlungen einzugehen, in welchen dieselben Einwürfe sich wiederholen, will ich nur die wichtigsten der letzteren zu beantworten versuchen. Hermann lässt den Werth der Thatsachen nicht gelten, welche zuerst meine Ueberzeugung bestimmt haben, nämlich den Isomorphismus der Fluorniobiate, Fluortungstate und der Fluortitanate (oder Fluorstannate), welche ich nach Analogie der Formeln



$$W\Theta_2Fl, Nb\Theta Fl_3, TiFl_4,$$

erkläre.

Dagegen, sagt Hermann (dies. Journ. **100**, 387), „wäre aber zu bemerken, dass Sauerstoff ein zweiwerthiges Element ist, während Chlor und Fluor einwerthig sind. Ersetzt man daher in jenen Oxyfluoriden den Sauerstoff durch Fluor, so sind O = 2Fl und deshalb entsteht wieder:



$$WFl_6, NbFl_5, TiFl_4.$$

Von einer Gleichheit der stöchiometrischen Constitution dieser Verbindungen kann also gar keine Rede sein; folglich auch nicht von ihrer Isomorphie."

Dieser Einwand ist mir nicht klar. Wenn das Niobfluorür nicht dieselbe atomistische Constitution hat als das Titanfluorür, warum soll diess auch der Fall sein bei dem Niob-Oxyfluorid, welches nicht dieselbe Constitution als das entsprechende Fluorür hat? Indessen, wenn dieser Einwand auch in der ausgesprochenen Form unbegründet ist, so beruht er doch auf einer Idee, welche wenigstens einen gewissen scheinbaren Werth hat und welche mir schon von Blom-

strand*) entgegengehalten worden ist. Es ist wenig wahrscheinlich, dass die Atome zweier Elemente von verschiedener Atomigkeit, welche folglich nicht chemisch äquivalent sind, sich in isomorphen Verbindungen sollten ersetzen können.

Um einen Zweifel dieser Art erheben zu können, muss man, wie ich glaube, vergessen haben, dass hier der Hauptpunkt der Entdeckung des berühmten Begründers des Gesetzes des Isomorphismus liegt. Wenn Mitscherlich gefunden hätte, dass die Substitution zweier Elemente in isomorphen Verbindungen beständig nach äquivalenten Proportionen dieser Elemente erfolge, so würde er zwar ein interessantes Gesetz ermittelt haben, das aber ohne nützliche Anwendung für die Chemie wäre. Diese bedarf der Isomorphismus nicht, um die respectiven Aequivalente der Elemente zu bestimmen. Als er aber den Isomorphismus der überchlorsauren und übermangansauren Salze nachwies, so stellte er dadurch fest, dass die isomorphen Gewichte der beiden Körper ihren Atomgewichten gleich sind, selbst dann, wenn diese nicht chemisch äquivalent oder, um mich des gewöhnlichen Ausdrucks zu bedienen, selbst wenn die Atome der beiden Körper nicht dieselbe Atomigkeit, dieselbe Quantivalenz haben. Mn ist chemisch äquivalent Cl_2, ersetzt aber isomorphisch nur Cl.

Später hat man erkannt, dass dasselbe Princip den Isomorphismus mehrerer Verbindungen erklärte, deren Constitution in Aequivalenten ausgedrückt, verschieden scheint, während sie in Atomen dieselbe ist. So den Isomorphismus des kohlensauren Kalks in seinen beiden Formen, und des salpetersauren Kalis und Natrons



$$\mathrm{CaC\Theta_3,\ KN\Theta_3,\ NaN\Theta_3,}$$

der des überchlorsauren Kalis und des schwefelsauren Baryts

$$\mathrm{KCl\Theta_4,\ BaS\Theta_4.}$$

Immerhin sind aber die letzten Thatsachen minder beweisend, denn nicht alle Chemiker nehmen die Verschiedenheit der Atomigkeit des Baryums und Calciums einerseits und der Alkalimetalle andererseits an. Es sind isolirte That-

*) Dies. Journ. 99, 40.

sachen, man kann immer geneigt sein, in denselben eine zufällige Uebereinstimmung der Formen zu sehen.

Ich glaube aber einen neuen und schlagenden Beweis für das von Mitscherlich entdeckte Princip aufgefunden zu haben, indem ich den Isomorphismus der Fluortitanate und der Fluortungstate nachwies. In der That nehmen alle Chemiker an, dass der Sauerstoff zweiatomig, das Fluor aber einatomig ist. Dazu war dieser Isomorphismus nachgewiesen, nicht etwa in einem einzelnen Falle, sondern durch die Vergleichung von zwei Gruppen paralleler Verbindungen, so dass der Gedanke an eine zufällige Uebereinstimmung ausgeschlossen ist.

Deshalb nahm ich keinen Anstand, als ich den allgemeinen Isomorphismus der Fluorniobiate mit den zwei vorhergehenden Gruppen erkannt hatte, in diesen Salzen die Gegenwart von einem Atom Sauerstoff anzunehmen, das nöthig ist, um die Stelle des Atoms Fluor einzunehmen, welches sie weniger enthalten, als die Fluortitanate.

Ich wüsste nicht, warum man anstehen sollte, anzunehmen, dass ein einatomiges Element in isomorphen Verbinbindungen Atom für Atom ein zweiatomiges Element vertreten könne, während man ihm ohne Schwierigkeit dasselbe Volum in Gasform und dieselbe specifische Wärme beilegen kann. Die ganze atomistische Theorie ist auf das Princip gegründet, dass die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften der Elemente, ihr Volumen, ihre specifische Wärme, ihr Einfluss auf die krystallinische Gestaltung ihrer Verbindungen, in directem Verhältniss stehe zu ihren Atomgewichten, keineswegs aber zu ihren Aequivalenten oder in andern Worten, dass die Atomigkeit der Elemente keinen Einfluss äussert auf diese physikalischen Eigenschaften ihrer Atome.

Als den deutlichsten Beweis für die Constitution, welche ich der Niobsäure beilege, habe ich die Existenz des Kalium-Fluorniobats angegeben, $NbFl_5,2KFl$, welches beim Glühen mit überschüssigem Bleioxyd keinen Gewichtsverlust erleidet, also kein Fluor als Fluorwasserstoffsäure enthält. Hermann kann die Existenz einer solchen Verbindung nicht annehmen, er behauptet, sie müsse Fluorwasserstoff enthalten. Später

(dies. Journ. **100**, 388) glaubt er, diess bewiesen zu haben, indem er fand, dass das Salz schon bei 80° Fluorwasserstoffsäure entwickelt und dass es noch unter der Rothglühhitze einen Verlust von 12,25 p.C. erleidet. Man braucht aber das Salz gar nicht zu erhitzen, um diese Zersetzung hervorzubringen. Der feuchten Luft ausgesetzt, riecht dieses Salz beständig nach Fluorwasserstoff und verwandelt sich allmählich in Fluorniobat. Hermann's Versuch ist nicht beweisend; schon Berzelius hat angegeben, was alle Lehrbücher der analytischen Chemie wiederholen, dass es nicht möglich ist, das Krystallwasser oder die Fluorwasserstoffsäure in den meisten Fluorüren durch einfaches Glühen zu bestimmen, weil die atmosphärische Feuchtigkeit eine Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure und eine theilweise oder vollständige Umwandlung des Fluorürs in Oxyd veranlasst. Der Versuch Hermann's würde nur dann von Werth gewesen sein, wenn er ihn bei Gegenwart einer starken Basis, Bleioxyd, Kalk oder Magnesia, in hinreichendem Ueberschusse angestellt hätte, um das Fluorür dadurch gegen die Einwirkung der Luft zu schützen.

Hermann verwirft die Formel, welche ich dem Tantalchlorür beilege, weil sie sich nicht mit der von Deville für diese Verbindung gefundenen Dampfdichte vereinigen lasse. Deville und Troost haben aber die Dichte des Chlorürs aufs Neue bestimmt (Compt. rend. t. **64**, 294), wobei sie die von mir angegebene Methode zur vollständigen Trennung der Niobsäure von der Tantalsäure benutzten und dabei ein Resultat erhielten, welches vollständig mit meiner Formel übereinstimmt und dadurch meiner Theorie eine der festesten Stützen gegeben.

Hermann wird gewiss nicht behaupten wollen, dass die neue Bestimmung falsch, die alte aber, welche mit einem Gemenge von Tantalchlorid und Niobchlorid angestellt war, allein richtig sei, obwohl er dem Niobchlorür eine Dichtigkeit beilegt, welche von dem, der sie bestimmt hat, selbst als ungenau erkannt worden ist. Man würde dann auch den Versuch von Deville und Troost für falsch erklären müssen, wobei sie weisses Niobchlorür aus der Verbindung des gelben

Chlorürs mit Niobsäure erhielten, eben so die früheren Versuche von Blomstrand, welcher weisses Chlorid bei der Sublimation in einem unwirksamen Gase in Niobsäure und gelbes Chlorür sich zersetzen sah. Ich glaube, dass Hermann bei der Analyse der niobsauren und tantalsauren Alkalisalze eine ungenaue Methode anwendet. Bei derselben wird das Wasser durch Glühen, das Alkali aus dem Verluste bestimmt; hierbei muss zu wenig Wasser gefunden werden in Folge der Absorption von Kohlensäure und demgemäss zu viel Alkali. Hermann leugnet diess und meint, der gerügte Fehler könne vermieden werden, wenn man die Salze gegen den Zutritt der Kohlensäure schütze. Diess dürfte aber schwierig sein und Hermann hat nicht angegeben, welche Mittel er dabei anwendet. Angenommen aber auch, dass es ihm gelungen sei, so würde er doch kein viel genaueres Resultat erhalten haben. Die Versuche von H. Rose*) haben gezeigt, dass sich diese Salze schon bei 100° in Alkalihydrate und saure Salze zerlegen. Sind nun die kaustischen Alkalien, welche sich bei dieser Temperatur bilden, gegen Kohlensäurezutritt geschützt, so werden sie trotz des Glühens Wasser zurückhalten und der Gewichtsverlust kann nicht genau die Menge des im Salze enthaltenen Wassers angeben.

Hermann sucht meinen Einwand zu entkräften, indem er seine Analyse mit der meinigen vergleicht und zeigt, dass er weniger Alkali erhalten hat als ich. Diess würde aber nur beweisend sein, wenn die von uns analysirten Salze nach derselben Methode bereitet worden wären, was aber nicht der Fall ist. Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Verbindungen, welche die Metallsäuren dieser Gruppe mit den Alkalien bilden, macht es wenig wahrscheinlich, dass unter verschiedenen Bedingungen erhaltene Salze derselben identisch sein sollten. Abgesehen von der absoluten Verschiedenheit unserer Ansichten über die Constitution der Säuren des Niobs und Tantals sind Hermann und ich auch noch in Bezug auf einen anderen Punkt im Widerspruch. Hermann nimmt in den meisten niobhaltigen Mineralien die Existenz

*) Pogg. Ann. **101**, 15; **107**, 575; **113**, 118.

eines neuen Elements, des Ilmenium, an, dessen Säuren von denen des Niobs verschieden, aber sehr schwer von ihnen zu trennen sein sollen. Ich habe dagegen zu zeigen gesucht, dass in den Columbiten sowohl als im Euxenit, die Niobsäure blos von Titansäure (ausser von Tantalsäure) begleitet sei und ich habe der Unvollkommenheit der Scheidungsmethoden für die beiden Säuren, die von denen der Niobsäure abweichenden Eigenschaften der Ilmensäure Hermann's zugeschrieben, welche ich nur für Gemenge von Niobsäure und Titansäure halte.

Hermann ist neuerdings*) auf diesen Gegenstand zurückgekommen und hat eine grosse Anzahl von Ilmeniumverbindungen analysirt und beschrieben, zu welchen die Säure aus Aeschynit dargestellt war, der nach Hermann's Versuchen nur sehr wenig Niob (3,30 p.C. Niobsäure, neben 16,72 ilmeniger Säure, 12,28 Ilmensäure und 15,05 Titansäure) enthalten soll.

Ich habe eine Reihe von Versuchen über die Trennung der Titansäure von der Niobsäure und über die Zusammensetzung des Aeschynits angestellt, die zwar noch nicht vollendet sind, deren Hauptresultate ich aber bereits im Folgenden mittheilen kann.

1) Ausser der Methode durch Krystallisation ihrer Fluor-Kalisalze giebt keine der bekannten Verfahrungsweisen eine auch nur annähernde (20 p.C. etwa) Trennung der Niobsäure und der Titansäure.

2) Die rohe aus dem Aeschynit gewonnene Säure (51 p.C. ohngefähr) zeigt das spec. Gew. 4,265. Schon diese Zahl stimmt nicht mit der Zusammensetzung, welche Hermann dieser Säure giebt, denn da die Titansäure eine Dichte von 4 ohngefähr zeigt und die der Säure des Ilmeniums nach Hermann niedriger ist als 4, so kann das Gemenge beider keine grössere Dichte besitzen. Ich kenne keine Fehlerquelle, durch welche das spec. Gew. zu hoch gefunden werden könnte, wohl aber ist es sehr schwer den Fehler zu vermeiden, welcher zu niedrige Resultate geben muss, nämlich die Gegen-

*) Dies. Journ. 99, 279.

wart von Luft in so porösen Substanzen wie die geglühten Metallsäuren sind. Es bedarf eines sehr lange fortgesetzten Siedens, um diese Luft zu vertreiben. Ich halte es nicht für unmöglich, dass hier die Veranlassung zu den geringen von Hermann gefundenen Dichten liegen könne.

3) Die aus dem Aeschynit gewonnene Säure enthält etwa 40 p.C. Titansäure und 60 p.C. Niobsäure.

4) Diese Niobsäure, sobald sie vollständig von der Titansäure befreit ist, unterscheidet sich in keiner Beziehung von der des Columbits. Insbesondere hat sich mir niemals die Reaction gezeigt, welche Hermann (dies. Journ. 99, 287) als charakteristisch für die Säure des Ilmeniums angegeben hat, nämlich eine braune Färbung, wenn man sie durch Sieden mit Salzsäure und metallischem Zinn reducirt. Ich habe in diesem Falle niemals etwas anderes als die gewöhnliche blaue Farbe erhalten, zum mindesten, wenn der Versuch nicht bei Anwesenheit von Fluorwasserstoffsäure angestellt wurde, denn in diesem Falle löst sich die Niobsäure, welchen Ursprungs sie immer sein möge, in der That mit dunkelbrauner Farbe auf.

Ich glaube hiernach, dass alle von Hermann beschriebenen Fluorsalze des Ilmeniums nur Gemenge von Fluorsalzen des Titans und Niobiums sind. Ich würde versuchen in diesem Sinne die von Hermann gegebenen Analysen zu interpretiren, wenn ich nicht Zweifel an der Genauigkeit derselben hätte. Ich habe bereits oben die Gründe dafür angedeutet. Das Wasser wurde aus dem Gewichtsverluste der Salze bestimmt. Diess würde an sich keinen bedeutenden Fehler gegeben haben; da aber das Fluor nicht direct, sondern durch Differenz bestimmt wurde, so trifft der Fehler auch dieses Element. Ferner, das Fluor wurde durch die Differenz zwischen dem Gewichte der analysirten Substanz und der Summe der Gewichte des Wassers, des Kaliums und des Ilmeniums bestimmt. Wie soll aber das letztere bestimmt werden? Hermann nimmt im Aeschynit zwei verschiedene Säuren, die ilmenige Säure und Ilmensäure an, von welchen die zweite zweimal so viel Sauerstoff als die erste enthält. Das Ilmenium wird bei der Analyse in der Form der einen oder der andern

dieser beiden Säuren erhalten oder als ein Gemenge von beiden.

Die Menge des Metalls in den Säuren erkannte der Vf., wie er sagt, in folgender Weise:

„Das Verhältniss des Kaliums zu dem Gewichte der gefundenen Säuren gab das Aequivalent der Säuren des Ilmeniums, aus dem sich leicht erkennen liess, welche Art der Ilmensäure man vor sich hatte."

Diess ist eine unbestimmte Aufgabe, welche mehrere willkührliche Lösungen zulässt, weil man aus dem blossen Gewicht des Aequivalents gleichzeitig auf die Zahl der Atome des Ilmeniums und des Sauerstoffs schliessen muss. Indessen würden die zulässigen Lösungen doch eine grosse Wahrscheinlichkeit haben, wenn immer eine sehr genaue Uebereinstimmung mit den einfachen Formeln stattfände. Um zu sehen, bis zu welchem Punkte die von Hermann angenommenen Formeln durch seine Analysen für gerechtfertigt gelten können, habe ich für fünf Salze, deren Zusammensetzung er angiebt, die Rechnung wiederholt, welche er angiebt, indem ich die von ihm angenommenen Aequivalente zu Grunde legte. So, um ein Beispiel anzuführen, erhielt er in der zweiten Analyse 55,09 p.C. schwefelsaures Kali und 43,30 p.C. Metallsäure. Die Proportion 55,09 : 43,3 = 1088,8 : x = 855,8 giebt das Aequivalent der Säure d. h. das Gewicht dieser Säure, welches bei der Analyse für je ein Aequivalent Kalium im analysirten Salze enthalten ist.

Im Folgenden sind die durch den Versuch gefundenen Aequivalente, die von Hermann angenommenen Formeln und die nach diesen Formeln berechneten Aequivalente zusammengestellt.

	Gefundenes Aeq.	Angenommene Formel	Berechnetes Aeq.
1)	1360,6	Il_2O_3	1609,4
2)	855,8	$^1/_2Il_2O_3$	804,7
3)	942,5	$^1/_4(Il_2O_3 + 2IlO_3)$	879,7
4)*)	816,8 oder 781,1	$^1/_5(Il_2O_3 + 2IlO_3)$	703,8
5)	628	$^2/_3IlO_3$	636,5

*) Diese Analyse ist zweifelhaft. Hermann giebt an, dass er 57,45 p.C. schwefelsaures Kali mit 29,97 Kalium erhalten habe, später

Nach Vergleichung dieser Zahlen muss ich den grössten Theil der Formeln für reine Hypothesen halten. Diesem Aufbaue von Hypothesen muss ich noch eine hinzufügen, deren Unwahrscheinlichkeit allein hinreichen würde, um gegen die Resultate solcher Berechnungen misstrauisch zu machen. Man muss nach Hermann annehmen, dass die zwei Säuren des Ilmeniums eine Eigenschaft besitzen, von welcher die Chemie kein Beispiel liefert, dass sie nämlich sowohl für sich geglüht als auch mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen werden können, ohne dadurch auf die beständigere der beiden Oxydationsstufen gebracht zu werden. Es scheint, dass Hermann selbst von dieser Thatsache nicht recht überzeugt ist, denn in der 3. und 4. Analyse (p. 284), in welcher er eine ilmenigsaure Ilmensäure erhalten zu haben angiebt, $Il_2O_3,2IlO_3$, erhält er nur dadurch eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Analyse und den angenommenen Formeln, dass er bei Berechnung der Menge des Ilmeniums in der Säure ihr dieselbe Zusammensetzung giebt wie der Ilmensäure.

Kurz, von den vier Elementen, welche die Fluorsalze enthalten, ist die Bestimmung des Wassers mit einer grossen Unsicherheit behaftet, die des Ilmeniums beruht nur auf Hypothesen, verbunden mit Rechnungsfehlern, die des Fluors wird aus dem Verluste erhalten und vereinigt folglich alle vorhererwähnten Fehler; nur das Kalium ist mit Wahrscheinlichkeit bestimmt.

Ich kann nicht umhin noch eine andere Ungenauigkeit in den von Hermann angewendeten analytischen Methoden zu bezeichnen.

Er suchte die Ilmensäuren aus der rohen Säure des Aeschynits auf die Weise zu gewinnen, dass er das Mineral mit saurem schwefelsauren Kali schmolz, die geschmolzene Masse mit heissem Wasser behandelte, welches die Titansäure löst und die Ilmensäure zurücklässt. Er fand dabei

---

aber in der vergleichenden Zusammenstellung der berechneten und der gefundenen Zahlen führt er 26,97 Kalium auf. 57,45 schwefelsaures Kali entsprechen aber 25,79 Kalium. Ich habe die Rechnung sowohl für 57,45 als für 26,97 Kalium ausgeführt.

selbst (p. 280), dass auch bei mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung es nicht gelingt, sie vollkommen von der Titansäure zu befreien. Zwei Seiten weiter aber wird bei der Analyse einer Titan- und Ilmeniumfluorverbindung nach Wägung des Gemenges der Säuren dasselbe mit doppelschwefelsaurem Kali geschmolzen, mit Wasser ausgezogen und das Gelöste als Titansäure, das Ungelöste als Ilmensäure betrachtet. Auf die Resultate so unsicherer Versuche gründet der Vf. eine Formel und leitet daraus Betrachtungen über die Heteromerie des Titanfluorürs und des Ilmenfluorürs, sowie über die Proportionen ab, in welchen sich die beiden Oxyde vertreten können.

Dieses Beispiel giebt dem Zweifel Raum, ob der Vf. bei seinen übrigen Analysen alle die Vorsichtsmaassregeln angewendet habe, welche erforderlich sind, um ihre Genauigkeit zu verbürgen.

LXVII.

Kryophyllit, eine neue Mineralspecies.

Gleichzeitig mit dem Danalit (dies. Journ. **99**, 368) kommen an demselben Fundorte noch andere bemerkenswerthe Mineralien vor, nämlich zwei Glimmerarten, Lepidomelan und eine neue, welche Cooke jun. *Kryophyllit* nennt, und ausserdem Malakon (Sillim. Amer. Journ. [2] **43**, No. 128, p. 217).

Der Kryophyllit krystallisirt in sechsseitigen oft 2 Zoll langen Prismen, welche ausgezeichnete basische Spaltbarkeit und 2 optische Axen besitzen, deren Winkel zwischen 55 und 60° variirt. Die Gleichförmigkeit der beiden Ringsysteme in Gestalt und Farbe zeigt, dass die Krystalle dem trimetrischen (rhombischen) System angehören, obwohl eine Messung mit dem Anlegegoniometer für die Neigung der Prismenflächen 120° ergab und in einem Fall auch die Flächen einer sechsseitigen Pyramide deutlich zu sehen waren. Ferner kommen häufig Zwillinge vor, deren Ebene die der Brachydiagonale parallele Abstumpfungsfläche der Prismenkanten

ist und dann fallen die Spaltungsebenen der beiden Krystalle vollständig zusammen, ein Beweis, dass die rhombischen Prismen rectanguläre, nicht schiefe sind (oder mit andern Worten, dass die Krystalle nicht monoklinisch (zwei und eingliedrig) sind, wie Senarmont behauptet, sondern zweigliedrig, rhombisch, 1 + 1axig). Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Brachydiagonale des basischen Hauptschnittes zusammen.

Die Farbe des Minerals ist in der Richtung der Hauptaxe dunkel smaragdgrün und so tief, dass nur ganz dünne Blätter durchsichtig sind, in der Richtung der Nebenaxen ist sie braunroth. Strich hellgrau mit grünlichem Stich. Glanz harzartig auf den Spaltungsflächen. Härte 2—2,5. Spec. Gew. 2,909.

Vor dem Löthrohr schmilzt der Kryophyllit überaus leicht unter Aufschwellen zu einer grauen Emailkugel und giebt die Reactionen des Kali (stark), Lithion, Natron und Rubidium (schwach) im Spectralapparat. Im Glaskolben erhitzt, verändert er seine Farbe und bei Zusatz von Kalibisulfat giebt er starke Fluorreaction. Fein gepulvert zersetzt er sich vollständig, selbst durch schwache Mineralsäuren und hinterlässt pulverige Kieselerde.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: von demselben Pulver zersetzte man eine Probe durch Salzsäure und bestimmte Kieselsäure, Mangan, Eisen und Thonerde (letztere aus essigsaurer Lösung gefällt), die zweite Probe durch Schwefelsäure unter Ausschluss der Luft zerlegt, diente zur Bestimmung des Eisenoxyduls und Eisenoxyds, in der dritten durch Salzsäure zersetzten Probe wurden Magnesia und die Alkalien ermittelt, letztere als Sulfate und aus ihnen durch indirecte Analyse bloss Kali und Lithion berechnet. In einer Sonderprobe wurde das Fluor auf folgende Weise ermittelt: man zersetzte das Mineral durch verdünnte Schwefelsäure, setzte ein wenig Salpetersäure zu, rauchte zur Trockne und glühte eine Stunde lang, wog, behandelte den Rückstand mit Salzsäure und bestimmte im Filtrat von der Kieselsäure die Schwefelsäure als Barytsalz. Bezeichnet A das Gewicht des Minerals, B das des Glührückstandes, C das der Kieselsäure und D das der Schwefelsäure, so ist A + D — B das Gewicht

des Fluorsiliciums und B — C — D das Gewicht sämmtlicher Basen, das Eisen alles in Form von Oxyd. Diese Methode giebt nur gute Resultate, wenn die Menge des Fluors im Mineral nicht unter 1 p.C. ist, andernfalls ist die alte Methode Rose's vorzuziehen.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

						Sauerstoff aus dem Mittel	
Kieselsäure .	51,53	51,54	51,65	51,37	51,36	27,46	28,52
Fluorsilicium .	—	—	3,29	3,34	3,62	1,06	
Thonerde . .	16,76	16,77				7,82	
Manganoxyd .	0,33	0,35				0,10	8,51
Eisenoxyd . .	2,00	1,94				0,59	
Eisenoxydul .	8,00	7,96	45,06	45,29	45,02	1,76	
Magnesia . .	0,76	—				0,30	6,45
Kali	13,14	13,16				2,23	
Lithion . . .	4,05	4,06				2,16	
Natron . .	Spuren						
Rubidion .							

Addirt man den Sauerstoff von $\dddot{R}$ und $\dot{R}$, so verhält sich die Summe zum Sauerstoff der Kieselerde = 1 : 2, daraus kann man unter bestimmten Voraussetzungen die allgemeine Formel $\dot{R}\ddot{Si}$ ziehen oder $(^1/_2\dot{R}_3\,^1/_2\dddot{R})\ddot{Si}_3$.

Da die Zusammensetzung obiger Proben von verschiedener Localität und verschiedenem Aussehen übereinstimmt und das Sauerstoffverhältniss der Basen zur Kieselsäure = 1 : 2 noch in keinem Glimmer bis jetzt bekannt ist, so macht der Vf. daraus eine neue Species. Er meint, dass diese das eine Grenzglied von den Abtheilungen der Glimmerarten ausmacht, die in der Zusammensetzung zwischen $\dot{R}_2\ddot{Si}$ und $\dot{R}\ddot{Si}$ variiren, und dass diese beiden Formeln die einzigen 2 bestimmten Typen der Glimmer sind, die Schwankungen in der Zusammensetzung aber von einer Beimischung dieser beiden isomorphen Species herrühren. Darauf deuten auch Senarmonts optische Untersuchungen hin, insofern je nach dem verschiedenen Mischungsverhältniss zweier krystallographisch isomorpher und optisch verschiedener Arten Producte resultiren, in denen die optischen Axen bald in der Ebene der längern, bald in der der kürzern Diagonale liegen. So mögen

auch die chemischen Schwankungen durch eine analoge isomorphe Mischung chemisch verschiedener Species veranlasst sein. Der Phlogopit und Biotit unterscheiden sich von andern Glimmern hinlänglich durch ihre Basen, aber von einander nicht hinreichend, denn der optische Unterschied ist nicht specifisch und wenn man den Ersatz von Monoxyden durch Sesquioxyde zulässt, so fällt auch die anscheinende Differenz in dem relativen Gehalt dieser Oxyde als Trennungsgrund weg. Man kann daher den Biotit ansehen als einen Phlogopit, in welchem ein gewisser Betrag von Magnesia durch Eisenoxydul oder Eisenoxyd ersetzt ist. So ist im Lepidomelan alle Magnesia durch Eisen ersetzt. Ebensowenig kann die Anwesenheit oder Abwesenheit einer kleinen Menge Lithions einen guten Unterscheidungsgrund zwischen Lepidolith und Muscovit abgeben. Beide zeigen im Sauerstoffverhältniss sehr grosse Schwankungen innerhalb der oben angeführten beiden Extreme und man könnte sie als Gemenge aus Kryophyllit und einem Mineral $\dot{R}_2\ddot{S}i$ ansehen, welches letztere vielleicht Lepidolith zu nennen wäre. Sie sind der schwerst schmelzbare, der Kryophyllit der leichtst schmelzbare Repräsentant.

Der Lepidomelan, mit welchem der Kryophyllit zugleich in dichtem Feldspath auftritt und oft durchkreuzt wird, ähnelt dem letzteren so sehr äusserlich, dass es einiger Erfahrung bedarf, um sie nicht mit einander zu verwechseln, oder ein Gemenge beider für eine homogene Masse zu halten. Die Krystalle sind ganz denen des Kryophyllits gleich, aber die Lage ihrer optischen Axen liess sich wegen der grossen Undurchsichtigkeit nicht ermitteln. Inzwischen bieten sie wesentliche Unterscheidungsmerkmale dar.

Die Spaltbarkeit des Lepidomelans ist weit weniger hervorstechend als bei andern Glimmern und die Blätter sind weniger elastisch. Spec. Gew. 3,169. Härte 3. Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem schwarzen höchst magnetischen Email, ungefähr so schwer wie Eisengranat. Im Kolben giebt sein Pulver Wasser ab und wird tombackbraun, mit etwas Kalibisulfat giebt es Fluorreaction. Durch Säuren wird es leicht zersetzt und scheidet blättrige Kieselerde ab, also

Eigenschaften, die mit den von Soltmann angegebenen völlig übereinstimmen.

Die Analyse, welche theils wie die des Kryophyllit, theils nach Deville's Methode ausgeführt wurde, gab bei 100° getrocknet übereinstimmende Zahlen, nämlich

								Sauerstoff aus dem Mittel	
Kieselerde .	39,50	39,49	—	39,79	—	—	—	21,09	21,28
Fluorsilicium	—	0,62	—	—	—	—	—	0,19	
Thonerde .	—	16,72	16,41	16,90	—	—	—	7,81	
Manganoxyd	—	—	0,63	0,58	—	—	—	0,18	
Eisenoxyd .	—	—	—	—	12,21	12,01	11,98	3,62	
Eisenoxydul	—	—	—	—	17,57	17,47	17,41	3,88	
Magnesia .	—	—	0,64	0,59	—	—	—	0,25	19,20
Kali . . .	—	—	10,68	10,63	—	—	—	1,81	
Lithion . .	—	—	0,60	0,57	—	—	—	0,32	
Natron . .	—	Spur	—	—	—	—	—	—	
Wasser . .	—	—	1,55	1,40	1,52	1,52	1,54	1,33	

Das Wasser wurde durch Glühen in einem Kohlensäurestrom mit und ohne Zusatz von Bleioxyd bestimmt und fiel gleich hoch aus. Da bei der Rothgluth kein Fluor weggeht und auch Soltmann im Lepidomelan von Wermland kein Fluor fand, so ist diess im amerikanischen Mineral augenscheinlich eine unwesentliche fremde Beimengung.

Nach obigen Zahlen ist der Lepidomelan von der Formel $\dot{R}_2\ddot{Si}$ oder $2(^1/_2\dot{R}_3\,^1/_2\ddot{R}).\ddot{Si}_3$, aber die gefundene und berechnete Zusammensetzung weichen doch nicht unerheblich von einander ab, eine immer von neuem bemerkte Thatsache in allen Glimmeranalysen, die nur durch das Zusammenkrystallisiren isomorpher Mineralien von verschiedener Zusammensetzung erklärlich wird. Dafür ist nun das obige Vorkommen bei Rockport ein trefflicher Beleg, weil hier neben dem gemeinen Glimmer des Granits jener kieselsäurereichere mit ihm isomorphe gleichzeitig auftritt. Nimmt man nun an, dass das Lithion und Fluor zur Kryophyllitmischung gehören und berechnet auf Grund derselben die dem Lepidomelan beigemischte Kryophyllitmenge, so ergeben sich nach Abzug der letzteren Zahlen, welche vorzüglich gut mit denen Soltmann's vom Wermland-Lepidomelan übereinstimmen, wenn man nur die Ersatzfähigkeit von $\dot{R}$ durch $\ddot{R}$ statuirt.

Dass in dem Rockport-Granit die Mischung zwischen Lepidomelan und Kryophyllit durchaus constant ist, liefert einen Beitrag zu der von Rammelsberg beobachteten Thatsache: es krystallisiren aus isomorphen Mischungen nicht jede beliebige Proportionen der Constituenten heraus, sondern in dem Verhältniss wie sie Sättigungsvermögen zu einander haben.

Albit fand sich in jenem Rockport-Granit neben grünem und gewöhnlichem Orthoklas häufig eingebettet im Orthoklas. Eben so braunrothe Krystalle von *Malakon*, deren spec. Gew. = 3,985—4,04, geglüht 4,095; Härte vor dem Glühen 5—5,5, nach dem Glühen 7—7,5. Die Form der Krystalle gleicht der des Zirkons von Expailly und kann missverständlich für ein reguläres Dodekaëder gehalten werden; die Endflächen sind sehr stark gekrümmt; sonst stimmen die Winkel, so gut sie zu messen waren, mit denen des Zirkons überein. Vor dem Löthrohr sind sie unschmelzbar. Im Kolben giebt der Malakon zuerst alkalisch reagirendes Wasser, später wird die Reaction sauer; mit Kalibisulfat schwache Fluorreaction. In schmelzendem Borax schwer löslich mit Eisenreaction, in Phosphorsalz noch schwerer und unvollständig zu farblosem Glas in reducirender Flamme. Durch Salzsäure theilweis, durch Schwefelsäure vollständiger, am sichersten durch Schmelzen mit Soda zersetzbar.

Die Analyse gab die Zusammensetzung:

Kieselerde	27,90
Zirkonerde	66,93
Eisenoxyd und Manganoxyd	2,57
Wasser	2,19
	99,59

Die Abweichungen von der Analyse Scheerer's u. A. deutet der Vf. so, dass es ein in Veränderung begriffenes Mineral ist. Andere Erden konnte er nicht auffinden, ebenso keine Titansäure. Die in Chlorid verwandelte Zirkonerde, welche noch sauer auf Lackmus reagirte, färbte Curcumapapier orangegelb, wurde durch Oxalsäure gefällt und im Ueberschuss des kalten Fällungsmittels leicht wieder gelöst, in der Hitze aber nur schwierig und erst nach längerer

Digestion. Schwefelsaures Kali (concentrirt) bringt im Chlorid einen Niederschlag hervor, der in kalter Salzsäure sich leicht löst, wenn nicht während der Fällung erhitzt wurde, im letzteren Fall löst er sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Die durch Ammoniak gefällte Zirkonerde, welche geglüht in allen verdünnten Säuren unlöslich ist, löst sich nach längerer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei Zusatz von Wasser. Das abweichende Verhalten in den genannten Reactionen, je nachdem kalt oder heiss gearbeitet wird, scheint über die noch herrschende Verwirrung in den Angaben mancher Lehrbücher Aufschluss zu geben.

LXVIII.

Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale.

Von

Prof. A. Kenngott.

Da ich die früher (S. 1 dieses Bandes) mitgetheilten Untersuchungen über die alkalische Reaction verschiedener Minerale weiter fortgesetzt habe, kann ich als Fortsetzung nachfolgende Resultate mittheilen:

Desmin vom St. Gotthard, auf Gneiss aufgewachsene, büschelförmige Aggregate tafelartiger Krystalloide, woran die gewöhnlichen Flächen $\infty P\breve{\infty}$; $\infty P\bar{\infty}$, oP und P zu erkennen sind, blass gelb, doch mehr äusserlich, durchscheinend an den Kanten, perlmutterartig glänzend in Wachsglanz geneigt; in der Spiritusflamme staudenförmig anschwellend und fasrige, schaumige, weisse Massen von bedeutend grösserem Volumen bildend, v. d. L. leicht schmelzbar zu weissem, blasigem Glase, wenig phosphorescirend und bei fortgesetztem Blasen an der Oberfläche aufglimmende Punkte zeigend. Das schneeweisse Pulver reagirt langsam und schwach, aber deutlich alkalisch, geglüht wird es graulichweiss und reagirt um so schwächer bis gar nicht mehr, je stärker und länger es geglüht wird.

Stilbit vom Giebelbach bei Viesch in Ober-Wallis; kleine,

farblose bis weisse, durchsichtige bis halbdurchsichtige Krystalle, Combinationen der Längs-, Quer- und Basisflächen mit $P'\infty$ und $2P'$. Durchsichtige, farblose Spaltungslamellen blättern sich in der Spiritusflamme sehr stark fächerartig auf und bilden eine weisse, schaumigfasrige Masse wie der Desmin; v. d. L. leicht schmelzbar zu weissem, blasigem Glase, im Uebrigen dabei sich wie der Desmin verhaltend. Das schneeweisse, nach dem Glühen graulichweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise deutlich, aber schwach alkalisch. Bemerkenswerth ist, dass bei beiden Mineralien das Pulver bei dem Erhitzen das Volumen nicht verändert, während die erhitzten Stücke so bedeutend anschwellend ihr Volumen vielfach vergrössern, was an das beobachtete Verhalten gewisser Obsidiane erinnert, welche in Stückchen beim Erhitzen sich ausserordentlich stark aufblähen und pulverisirt gleichfalls diese Vergrösserung nicht mehr zeigen, wenn sie erhitzt werden.

Harmotom von Andreasberg am Harz, weisse, halbdurchsichtige Zwillinge; das schneeweisse Pulver reagirt deutlich, aber nicht stark alkalisch, wird geglüht kreideweiss und reagirt ganz in gleicher Weise, nur dann stärker, wenn etwas Calcit damit verwachsen war, auf welchem er aufgewachsen ist und wovon bei dem Abtrennen des Harmotom kleine Stücke dem Harmotom anhängen können. V. d. L. schmelzbar zu weissem, blasigem Glase; in Salzsäure löslich, die Kieselsäure als Pulver abscheidend.

Klinochlor von der Mussa-Alpe in Piemont, begleitet von rothem Kalkthongranat $\infty O \,.\, 2O2 \,.\, \infty O2$ und von Diopsid, kleine grüne Krystalle; das grünlichgraue Pulver reagirt nicht stark, aber recht deutlich alkalisch, geglüht wird es gelblichgrau und wirkt etwas stärker alkalisch.

Chlorit vom St. Gotthard, begleitet von Albit auf Gneiss; halbkugelige Gruppen lamellarer Krystalle; graulichgrün, in dünnen Lamellen durchscheinend, auf den basischen Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, an den Rändern schimmernd; zwischen den lamellaren Krystallen auch brauner Eisenocker bemerkbar. V. d. L. etwas aufblätternd, bräunlich bronzirend, an den Rändern zu schwarzem Glase schmelz-

bar. Das grünlichgraue Pulver reagirt langsam und schwach alkalisch, beim Glühen wird es braun und wirkt ebenso. An einem anderen Exemplare, woran die lamellaren Krystalle dunkelgrüne, kuglig-wulstige Gruppen bilden von etwas frischerem Aussehen, ergab das grünlichgraue Pulver eine entschieden stärkere Reaction, wurde dunkelbraun durch das Glühen und reagirte wie vorher. Das mit Wasser zusammen geriebene Pulver reagirte eben so entschieden.

Jefferisit von Westchester in Pennsylvanien. Dieses durch sein enormes Aufblättern beim Erhitzen in der Spiritusflamme ausgezeichnete Mineral schmilzt v. d. L. zu einem grauen Glase. Das grünlichgraue Pulver reagirt nur in Spuren alkalisch, wird geglüht blassgelb und reagirt nur in Spuren. Auch hier ist hervorzuheben, dass das Pulver beim Erhitzen sein Volumen nicht verändert, während Spaltungs-Lamellen schon bei langsamem Durchgang durch die Flamme so ausserordentlich stark sich aufblättern, wie bei dem Pyrophyllit. Das geglühte Pulver ist in Salzsäure löslich, zuerst wird die Flüssigkeit grün, später gelb, Kieselsäure wird als Gallerte abgeschieden.

Biotit vom Vesuv, schwarze, linear gestreckte, dicke, tafelartige Krystalle, welche unregelmässig mit einander verwachsen, eine krystallinische Ausscheidung in einem porphyrischen Gestein bilden. Dasselbe erinnert an einen Trachytporphyr, hat grünlichgraue Grundmasse und schwarze und weisse, sehr kleine Einsprenglinge und bildet die Umrindung der krystallinischen Glimmer-Ausscheidung, während das ganze Stück ein Auswürfling ist. Die Grundmasse zieht sich auch zwischen die Glimmerkrystalle, dieselben fester verbindend. Den Biotit begleiten, zum Theil in ihm als Einschluss bemerkbar, äusserst kleine, farblose, glasglänzende, durchsichtige Nephelinkryställchen $\infty P . oP$, deren Menge erst bei der Betrachtung unter der Loupe bemerklich wird. Der Biotit hat auf den Spaltungsflächen starken, in Perlmutterglanz geneigten Glasglanz, während die Randflächen der Krystalle nicht glänzen und im Aussehen dadurch an langgestreckte Amphibolkrystalle erinnern (laut der alten Etiquette auch für Amphibol gehalten wurden). Dünne Spaltungs-

Lamellen des Biotit sind bis durchsichtig und dabei bouteillengrün. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird beim Glühen bräunlichgrau, fast so stark wie das frische, nur etwas langsamer reagirend. Der Biotit schmilzt etwas schwierig zu schwarzem Glase. — Der begleitende Nephelin reagirt als Pulver deutlich alkalisch.

Muscovit aus Sibirien, reine, durchsichtige, wenig gelblich gefärbte, nicht asterirende Spaltungslamelle. Das graulichweisse Pulver reagirt äusserst schwach, doch deutlich alkalisch, geglüht ist es bräunlichgrau und reagirt nur langsam in Spuren. V. d. L. schmilzt dieser Muscovit ziemlich leicht zu grauem, glasigen Email, leichter als der nochmals untersuchte Muscovit vom Cap Gabon in Afrika.

Turmalin von Sala in Schweden, schwarze, glänzende, undurchsichtige, in Splittern braun durchscheinende Krystalle in grobkörnigem, aus weissem Quarz, blass grünlichweissem Feldspath und weissem Muscovit bestehendem Granit. V. d. L. ziemlich leicht mit Aufblähen und Blasenentwicklung an der Oberfläche zu grauem, glasigen Email schmelzbar, in Phosphorsalz gelöst keinen bedeutenden Eisengehalt anzeigend. Das grünlichgraue Pulver zeigt nur schwache Spuren alkalischer Reaction, die nach dem Glühen ein wenig deutlicher sind. Die Farbe des Pulvers wird durch das Glühen nicht geändert.

Nephelin vom Monte Somma am Vesuv, farblose bis weisse, durchsichtige bis halbdurchsichtige, stark glasartig glänzende Krystalle, ein locker körniges Gemenge mit weissem Sanidin und schwarzem Amphibol bildend. Das schneeweisse Pulver reagirt ziemlich stark alkalisch, nach dem Glühen etwas langsamer. — Nephelin vom Vesuv, weisse, halbdurchsichtige bis durchscheinende, stark glasartig glänzende Krystalle $\infty P . oP . \infty P2 . P$. V. d. L. etwas schwierig zu weissem, blasigen Glase schmelzbar, mit Kobaltsolution befeuchtet an den geschmolzenen Stellen blau, sonst nicht, wie auch das mit Kobaltsolution befeuchtete und auf Kohle gestrichene Pulver zeigt, wobei nur der oberflächige Schmelz blau wird. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht wenig schwächer und langsamer.

Leucit vom Vesuv, graue, durchscheinende Krystalle von einem anderen Exemplare als die früher untersuchten. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, nach dem Glühen etwas langsamer.

Pyrop aus Böhmen, lose Krystallkörner. Das röthlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, beim Glühen wird es schwarz, nimmt aber bei fortgesetztem Glühen allmählich seine frühere Farbe wieder an und reagirt dann schwach alkalisch. Wird das erkaltete Pulver von Neuem geglüht, so wird es nicht mehr vorübergehend schwarz, reagirt aber noch ein wenig stärker.

Eisenthongranat, *Almandin* aus dem Zillerthale in Tirol, Krystalle, deren Splitter blaulichroth stark durchscheinen und glasartig glänzen. V. d. L. ruhig schmelzbar zu schwach magnetischem, schwarzem Glase. Das licht röthlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, desgleichen auch nicht nach dem Glühen. Der Almandin zeigt mit Phosphorsalz geschmolzen im klaren Glase Eisenreaction und Kieselskelett, mit Soda auf Platinblech Manganreaction.

Kalkeisengranat, *Allochroit* von Drammen in Norwegen, derb mikrokrystallisch, hellgrün, zeigt auf Kluftflächen sehr kleine zahlreiche Kryställchen, ∞O. V. d. L. schmilzt er ruhig zu schwarzem, magnetischen Glase. Das grünlichgraue Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht wird es gelblichgrau und reagirt noch stärker. Mit Phosphorsalz geschmolzen giebt er ein klares Glas mit Eisenreaction und Kieselskelett.

Kalkthongranat, rothbrauner, durchscheinender, glasglänzender, $\infty O . 2O2$ von der Alpe Lolen im Maigelsthale in Graubündten. V. d. L. ruhig schmelzbar zu dunkelgrauem Glase. Das gelblichweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise stark alkalisch. — Kleine, weingelbe, stark glasartig glänzende, durchsichtige Krystalle $\infty O . 2O2$, welche unregelmässig ausgebildet aufgewachsen in Drusenräumen eines lockerkörnigen Gemenges von Augit, Magnesiaglimmer und Wollastonit von Fossa grande am Vesuv vorkommen. V. d. L. ruhig schmelzbar zu dunkelgelbem, durchsichtigen Glase. Das gelblichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, nach dem Glühen etwas schwächer und lang-

samer. Nach einer qualitativen Untersuchung des Herrn Dr. V. Wartha enthält er wesentlich Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Eisen und Spuren von Magnesia. — Graulichgrüner von Orawitza im Banat, Krystalle ∞O oder $\infty O . 2O2$, eingewachsen in einem krystallinischen Gemenge von gelblichweissem Wollastonit und blaulichweissem Calcit. In kleinen Stückchen ist er mehr grün als grau und durchscheinend, schmilzt v. d. L. leicht und ruhig zu einem grünlichgelben Glase; das gelblichgraue, nach dem Glühen etwas gelbere Pulver reagirt vor und nach dem Glühen gleich stark alkalisch.

Vesuvian von Zermatt in Wallis in der Schweiz, bräunlichgrüne, schöne, flächenreiche, durchscheinende und stark glänzende Krystalle; v. d. L. leicht mit Aufwallen zu gleichgefärbtem, blasigen Glase schmelzbar. Das graulichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, nach dem Glühen ebenso, nur etwas langsamer, um so langsamer, je stärker das Pulver geglüht wird. — Vesuvian von der Mussa-Alpe in Piemont, grasgrüner, durchscheinender, glänzender Krystall, auf den Bruchflächen mit wachsartigem Glasglanze, in dünnen Splittern halbdurchsichtig. V. d. L. leicht mit Aufwallen zu grünlichgelbem Glase schmelzbar. Das graulichweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen stark alkalisch.

Wernerit, Mejonit vom Vesuv, farblose, halbdurchsichtige, glasartig glänzende Krystalle $\infty P . \infty P\infty . P$; v. d. L. mit Aufschäumen zu schaumigem Glase schmelzbar. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht etwas langsamer, aber ebenso stark.

Epidot vom St. Gotthard, graulichgrüne, durchscheinende, glasartig glänzende, in Quarz eingewachsene, stenglige Krystalle; das weisse Pulver reagirt langsam, aber recht deutlich alkalisch, durch Glühen wird es gelblichgrau und reagirt noch rascher. V. d. L. an der Oberfläche blumenkohlartig anschwellend, die Anschwellungen eine schwarze, unschmelzbare Schlacke bildend. — Epidot von Zermatt in Wallis, hell gelblichgrüne, dicke, undeutliche, stänglige Krystalle mit deutlichen Spaltungsflächen, im Aussehen an Vesuvian erinnernd, doch ausser durch die Spaltungsflächen sofort durch

das Verhalten v. d. L. als Epidot erkennbar. Das gelblichgraue Pulver reagirt schwach, aber deutlich alkalisch, bleibt beim Glühen unverändert und reagirt ebenso, eher noch etwas schwächer.

Orthoklas, Sanidin vom Monte Somma am Vesuv, farblose bis weisse, durchsichtige bis durchscheinende, stark glänzende, mit Nephelin- und Amphibol-Krystallen locker verwachsene Aggregate bildend. Das schneeweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise sehr schwach alkalisch.

Amphibol vom Monte Somma am Vesuv, mit dem soeben angeführten Orthoklas und dem oben erwähnten Nephelin locker verwachsene, schwarze, undurchsichtige, stark glänzende, schilfartig ausgebildete Krystalle $\infty P . \infty P\infty . \infty P\grave{\infty}$, an den Enden mit verschiedenen Flächen, aber meist verbrochen. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird beim Glühen graulichbraun und reagirt langsamer. V. d. L. schmilzt dieser Amphibol leicht zu schwarzem, glänzenden Glase.

Diopsid aus dem Zillerthale in Tirol, stänglige, nach der Dicke mehr oder weniger dunkelgrüne bis hellgrüne, halbdurchsichtige bis fast durchsichtige, stark glasartig glänzende Krystalle; v. d. L. mit schwachem Aufwallen zu weissem bis gelblichem Glase schmelzbar, mit Soda auf Platinblech geschmolzen schwache Manganreaction ergebend. Das kreideweisse Pulver reagirt stark alkalisch, nach dem Glühen langsamer.

Olivin vom Vesuv, lose, durchsichtige, ölgrüne Krystalle, als Geschiebe vorkommend mit abgerundeten Kanten und Ecken. Das gelblichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, reagirt auf Platinblech erhitzt und bräunlichgrau geworden fast ebenso stark, nur langsamer, dagegen mit dem Löthrohre bis zum beginnenden Schmelzen behandelt nur noch sehr schwach. Bei dieser Behandlung wurde das Pulver ockergelb bis blass ziegelroth, das an den Rändern des Häufchens entstehende Schmelzglas ist schwarz und wenig glänzend.

Titanit, hellgrüne, durchsichtige Krystalle von der Roseinbrücke im Tavetsch in Graubündten; das schwach gelblichweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird im Kolben ge-

glüht isabellgelb und reagirt langsamer, aber ebenso stark alkalisch. Kleine Stückchen v. d. L. erhitzt, werden gelb und bei längerem Erhitzen wieder grün, sind schwer schmelzbar an den Kanten zu einem weisslichen Glase. Das mit Phosphorsalz erhaltene klare Glas ist heiss grün, kalt lila und enthält ein geringes Kieselskelett. — Titanit von Zermatt in Wallis, bis $^3/_4$ Zoll grosse, röthlichgraue bis schmutzig fleischrothe, durchscheinende, an der Oberfläche rauhe, schimmernde Krystalle mit deutlichen Spaltungsflächen, welche demantartigen Wachsglanz zeigen. Beim Erhitzen werden kleine Stückchen v. d. L. honiggelb und klarer als sie vorher waren, bei dem beginnenden Schmelzen etwas dunkler. Das graulichweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird beim Glühen gelblichweiss und reagirt etwas langsamer. Im Phosphorsalz zeigt er schwache Eisenreaction und beim Erkalten die Reaction auf Titansäure. Auf diesen Titanitkrystallen sitzen kleine, dunkelgrüne Granatkrystalle, ∞O, wahrscheinlich Kalkeisengranat, welcher bei Zermatt vorkommt.

Boracit, farblose, kleine, stark glänzende Krystalle, $\infty O . \infty O \infty . \frac{O}{2} . \frac{O'}{2}$ im Gyps von Lüneburg. Das Pulver reagirt vor und nach dem Glühen stark alkalisch. Das weisse Pulver wird beim Glühen gelblichweiss.

Magnesit, weisser, krystallinisch-grobkörniger, von St. Kathrein bei Bruck an der Mur in Steiermark, reagirt als Pulver kräftig alkalisch.

Mesitin von Traversella in Piemont, hellbraune, durchscheinende, perlmutterglänzende Krystalle, R. $^1/_2$R'; das gelblichgraue Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird beim Glühen braun und reagirt dann stark. V. d. L. ist er unschmelzbar, wird schwarz und magnetisch. In kalter Salpetersäure löst er sich unter Brausen.

Smithsonit von Chessy bei Lyon, grasgrüne, durchsichtige, glänzende Krystalle 2R'; das weisse Pulver reagirt nicht alkalisch, geglüht wird es dunkelbräunlichgrau und wirkt intensiv alkalisch, doch dürfte diese Reaction nicht oder nicht allein dem Zinkoxyd zuzuschreiben sein. Die grüne Farbe

der Krystalle und die dunkelgraue des Pulvers beim Glühen rührt von Kupfer her, wie die Prüfung mit Phosphorsalz zeigte, ausserdem fand Herr V. Wartha eine sehr geringe Menge von Magnesia darin. Der Smithsonit ist unschmelzbar, giebt auf Kohle Zinkbeschlag, welcher durch Kobaltsolution grün wird.

Hydrozinkit von Santander in Spanien, stalaktitisch, dicht, weiss; v. d. L. unschmelzbar, giebt auf Kohle Zinkbeschlag, welcher durch Kobaltsolution schön grün wird; auch die mit Kobaltsolution befeuchtete und geglühte Probe wird grün und blau. Das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, erst nach längerer Zeit zeigen sich schwache Spuren; geglüht wird es graulichweiss (heiss ist es gelb) und reagirt sehr schwach, doch allmählich tritt die rothe Färbung deutlich hervor.

Sphalerit aus Ungarn, ? blassgelblichbrauner, an den Kanten durchscheinender, krystallinisch körniger, eingewachsen in schwarzem Kieselschiefer, begleitet von weissem Quarz. Die stark glänzenden Spaltungsstückchen sind halbdurchsichtig, das Pulver gelblichweiss, reagirt nicht alkalisch; beim Glühen ist es gelb, nach dem Abkühlen graulich und reagirt nicht alkalisch. Das mit Kobaltsolution befeuchtete Pulver wird auf Platinblech geglüht spangrün, desgleichen auf Kohle.

Galenit vom Harz, krystallinisch grobkörniger. Das schwarze, mit destillirtem Wasser angeriebene Pulver reagirt sehr schwach, aber entschieden alkalisch, sowohl auf Curcuma-, als auch auf Lakmuspapier. Bei krystallinisch kleinkörnigem Galenit von Monte Poni in Sardinien konnte ich jedoch auf diese Weise keine Reaction wahrnehmen, wogegen Herr Dr. V. Wartha bei gefälltem Schwefelblei auch eine sehr schwache Reaction beobachtete.

Anglesit von Monte Poni in Sardinien, farblose, durchsichtige, stark glänzende Krystalle; das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, auf Platinblech geglüht, wird es am Rande des Häufchens gelblich und reagirt schwach alkalisch. Wird das Pulver auf Platinblech v. d. L. geschmolzen, was ziemlich leicht geschieht, so ist der Schmelz heiss citronen-

gelb, kalt schneeweiss; derselbe pulverisirt wirkt schwach alkalisch.

Scheelit von Schlaggenwald in Böhmen, weisses Krystallstück. Das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, desgleichen auch nicht, wenn es im Glaskolben geglüht wird. Wenn man dagegen das Pulver mit destillirtem Wasser anfeuchtet und in das Platinöhr streicht oder ein kleines Klümpchen auf Platinblech legt und so den Scheelit v. d. L. in der Reductionsflamme behandelt, so tritt eine deutliche bis starke alkalische Reaction ein, um so stärker, je anhaltender der Scheelit in der Reductionsflamme behandelt wird, wobei er an der Oberfläche grau wird.

Lazulith, blaue Krystalle aus dem Graves-Gebirge in Lincoln County in Georgia; das blaulichweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, geglüht verliert es die Farbe vorübergehend, reagirt nicht, desgleichen auch nicht, wenn es im Platinöhr v. d. L. behandelt wird, wobei es die Farbe verliert und dann gelb bis ziegelroth wird. Kit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht nimmt es eine schmutzig dunkelblaue Farbe an.

Apatit vom Berge Sella am St. Gotthard, kleiner, farbloser Krystall, welcher beim Erhitzen deutlich parallel der Basis zersprang, reagirte, als Pulver stark mit dem Löthrohre behandelt, punktweise stark alkalisch.

Kassiterit aus Cornwall, schwarz, in Splittern braun durchscheinend. Das bräunlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, im Kolben stark geglüht, wird es isabellgelb und reagirt alkalisch, noch stärker, wenn man das Pulver, mit destillirtem Wasser angefeuchtet, in das Platinöhr streicht und in der Reductionsflamme behandelt. — Schwarzer, in Splittern braun durchscheinender, krystallisirter Kassiterit von Zinnwald in Böhmen, zeigte auch als Pulver keine Reaction. Wurde dagegen das bräunlichgraue Pulver im Kolben stark geglüht, wobei es mehr gelblich wurde, so zeigten sich schon Spuren von alkalischer Reaction; starke Reaction trat aber auch hier ein, wenn man das in das Platinöhr gestrichene Pulver v. d. L. in der Reductionsflamme behandelte.

Rutil aus dem Tavetsch in Graubündten, granatrother,

halbdurchsichtiger, stark glänzender Krystall; derselbe zeigte ein ähnliches Verhalten. Das graulichgelbe Pulver reagirte nicht, beim Glühen im Kolben wird es mehr röthlich, die alkalische Reaction zeigte sich schwach, dagegen stärker nach der Behandlung im Platinöhr v. d. L. in der Reductionsflamme. Das mit Kobaltsolution befeuchtete und auf Kohle geglühte Pulver wird blass gelblichgrün.

Diaspor von Dilln bei Schemnitz in Ungarn, fast farblose, durchsichtige Krystalle in Dillnit eingewachsen; das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, nach dem Glühen auch nicht. Wenn man dagegen das geglühte Pulver, welches keine Spur von Reaction zeigt, mit destillirtem Wasser befeuchtet und ein Klümpchen auf Platinblech legt, dasselbe längere Zeit v. d. L. in der Reductionsflamme erhitzt, so tritt eine ganz entschiedene und kräftige alkalische Reaction ein. Man beobachtet auch diese Reaction, wenn man ein Klümpchen des angefeuchteten Thonerdepulvers in das Platinöhr streicht und in der Reductionsflamme behandelt, doch ist das Resultat auf Platinblech sicherer zu erhalten, weil auf diesem die Reductionsflamme besser wirkt und das Platinblech selbst einseitig die Luft abschliesst. Die alkalische Reaction erkläre ich mir durch Bildung von Aluminiumoxydul, zumal es auch nahe liegt, die Thonerde, das Aluminiumoxyd, mit Eisenoxyd vergleichend, eine dem Eisenoxydul analoge Verbindungsstufe des Aluminium mit Sauerstoff als möglich vorauszusetzen, deren Bildung hier durch die alkalische Reaction angezeigt wird, während Thonerde als solche, das Aluminiumoxyd, keine Spur von Reaction zeigt. Herr Dr. V. Wartha übergab mir zur Vergleichung eine Probe chemisch dargestellter Thonerde, welche dasselbe Verhalten bei der Reduction zeigte, sowie er selbst auch die Versuche mit gleichem Erfolge wiederholte. Immerhin aber ist bei dem Diaspor der Versuch besser anzustellen, weil die durch Glühen desselben erhaltene Thonerde nicht so locker ist, wie die dargestellte. Ich habe die Versuche mit beiden mehrfach wiederholt und es ist dabei zu bemerken, dass man aus sehr nahe liegendem Grunde das Curcumapapier schon vorher befeuchtet haben muss, um das in der Reductionsflamme geglühte Klümpchen

bald ablegen zu können, welches man dann auf dem Papier zerdrücken muss, auch noch selbst etwas befeuchten, aber nur ein wenig, denn zuviel Wasser ist bei diesem und anderen Versuchen nicht zweckmässig.

Auf Grund der obigen und der früher mitgetheilten Resultate und nachdem die Zahl der von mir geprüften Species sich auf 80 beläuft, erscheint es mir von Interesse, einige allgemeinere vergleichende Bemerkungen daran zu knüpfen, wenn freilich auch zu erwarten ist, dass die fortgesetzte Untersuchung zu bestimmteren Folgerungen führen wird.

Die grosse Anzahl von Silicaten hat zunächst gezeigt, dass ein mehr oder minder bemerklicher Grad der Auflösung in Wasser zu beobachten ist, doch scheint von diesem allein nicht immer die Stärke der Reaction abzuhängen, wie man bei solchen Species sieht, welche in der Qualität der Bestandtheile, nicht aber in der Quantität übereinstimmen. So z. B. verhalten sich

Natrolith mit $1Na_2O$, $1Al_2O_3$ $3SiO_2$, $2H_2O$
Analcim „ „ „ 4 „ „

so verschieden, dass der Natrolith mit geringerem Gehalt an Kieselsäure stärker reagirt als der Analcim. In dieser Hinsicht stimmt das Verhalten des

Leucit mit $1K_2O$, $1Al_2O_3$ $4SiO_2$ und des
Orthoklas „ „ „ $6SiO_2$

von denen der Leucit stärker reagirt, ferner das Verhalten des

Spodumen mit $3Li_2O$, $4Al_2O_3$, $15SiO_2$ und des
Petalit „ „ „ $30SiO_2$,

von denen der erstere stark, der zweite sehr schwach reagirt, ferner das Verhalten des Nephelin und Albit und des zwischen beiden stehenden Hauyn und Nosean, wenn man bei diesen beiden von dem Zusatz zum Silicat absieht, ferner das Verhalten des Prehnit gegenüber den an Kieselsäure reicheren oder weniger Kalkerde enthaltenden Species Stilbit, Desmin, Chabacit und Laumontit. Auch der Apophyllit reiht sich dem Prehnit an, nur enthält er keine Thonerde.

Bei Verschiedenheit der alkalisch reagirenden Basen kann man dieses Verhältniss nicht vergleichen, obgleich auch da der höhere Kieselsäuregehalt influenziren mag und bei

gleichem Kieselsäuregehalt die alkalische Basis stärker einwirken dürfte, als die alkalischen Erden, wie das Verhalten des Nephelin und Anorthit zeigt, welche beiden nahezu dasselbe Verhältniss der Kieselsäure, aber verschiedene Basis haben.

Das Verhalten des Wernerit, Vesuvian, Kalkeisen- und Kalkthongranats und des Epidot ist gleichfalls den Verhältnissen angemessen. Bei den Granaten ist die alkalische Reaction ein sehr bequemes Unterscheidungsmittel des Kalkeisen- und des Eisenthongranats, welche beiden v. d. L. zu einem magnetischen Glase schmelzen, während der erstere kräftig, der letztere nicht reagirt. Auffallend ist das Verhalten des Pyrop und des Turmalin, bei welchen man Reaction vermuthen würde und doch reagiren sie vor dem Glühen nicht. Bei der grossen Verschiedenheit der Turmaline werden vielleicht fernere Untersuchungen Unterschiede in der Reaction ergeben.

Bei Muscovit, Phlogopit und Biotit ist die starke Reaction der beiden letzteren im Einklange mit dem Verhältnisse der Kieselsäure; bei den wasserhaltigen Magnesia-Silicaten Steatit, Pennin, Klinochlor, Chlorit und Serpentin ist die mehr oder minder starke Reaction durch das relativ niedere Verhältniss der Kieselsäure erklärlich, das Verhalten des Jefferisit aber vielleicht davon abhängig, dass derselbe durch Verwitterung verändert ist, wodurch die Erscheinung der alkalischen Reaction in gewissem Grade beeinflusst werden mag, wie auch das verschiedene Verhalten des Chlorit, Pennin und Klinochlor, sowie bei den sogenannten Zeolithen das Verhalten des Laumontit zeigt.

Bei den Silicaten ohne Thonerde, Grammatit, Diopsid, Wollastonit und Olivin enthält der letztere wohl mehr Basis, aber nur Magnesia und noch dazu das nicht reagirende Eisenoxydul, woraus an sich erklärlich ist, dass der Olivin nicht stärker als die anderen reagirt, selbst wenn man nicht annehmen wollte, dass er schwieriger löslich wäre, wozu man wohl wegen des relativ höheren specifischen Gewichts Veranlassung hätte. Der Beachtung werth ist die starke Reaction des Titanit und Datolith, doch verhält sich der letztere

wie die sogenannten Zeolithe, wenn man die Borsäure analog der Thonerde in demselben auffasst und dann ist sein Kieselsäuregehalt in der Reihe der Kalkerde enthaltenden niedrig, während bei dem Titanit wie bei den Silicaten überhaupt, abgesehen von ihrer Verschiedenheit der Löslichkeit und der reagirenden Basen, die Anwesenheit der Titansäure, sowie die der Kieselsäure nicht sehr die Reaction hemmt, weil beide Säuren schwache sind und daher die alkalische Reaction nicht unterdrücken, während der Scheelit nicht vor dem Glühen reagirt, weil die Wolframsäure eine stärkere ist.

Das Verhalten der Carbonate scheint wesentlich durch das Löslichkeits-Verhältniss bedingt, weshalb Calcit schwächer als Dolomit, beide schwächer als Magnesit reagiren, weil der letztere am leichtesten in Wasser löslich ist, daher hier die an sich schwächere Basis eine stärkere Reaction hervorruft. Verglichen mit den Silicaten scheint die Kohlensäure die Reaction überhaupt stärker zu hemmen als die Kieselsäure, vorausgesetzt, dass man zwei Verbindungen mit gleicher Basis und gleichem Sauerstoffverhältniss als im gleichen Grade lösliche vor sich hätte. Dadurch würde die auffallend verschiedene Reaction des Wollastonit und Calcit erklärlich, welche beide mit einander im Gemenge vorkommen und darum an eine nahezu gleiche Löslichkeit denken lassen.

Bei den Sulfaten und Phosphaten hindert jedenfalls die Säure die alkalische Reaction, weniger das Verhältniss der Löslichkeit, worüber man erst vergleichende Schlüsse ziehen könnte, wenn diese Species sowie auf die alkalische, auch auf die saure Reaction geprüft sein werden. Einige in dieser Richtung gemachte Versuche werde ich später mittheilen, da ich dieselben nur nebenbei anstellte und mir jetzt wesentlich daran lag, die alkalischen Reactionen an einer möglichst grossen Zahl von Species zu beobachten.

LXIX.

Ueber die Schiessbaumwolle.

Auf der Königl. Schiesspulver-Fabrik Waltham-Abbey sind seit mehreren Jahren ausgedehnte Untersuchungen von F. A. Abel über die Schiessbaumwolle angestellt worden, worüber der Vf. nachstehende gewonnene Ergebnisse mittheilt (Phil. Mag. [4] **32**, No. 214, p. 145).

Die Bereitung der Schiessbaumwolle geschah theils genau nach einem vom österreichischen Baron Lenk der englischen Regierung mitgetheilten Verfahren, theils mit verschiedenen Modificationen rücksichtlich der Stärke der Säuren, des Verhältnisses dieser zur Baumwolle, der Dauer der Behandlung und der Reinigung der Schiessbaumwolle.

Das Verfahren Lenk's ist unter allen bis jetzt bekannten das vollkommenste, wenn es ganz scrupulös inne gehalten wird und liefert das explosivste Product, d. h. die fast reine Trinitrocellulose.

Durch zahlreiche synthetische und analytische Versuche hat der Vf. nämlich festgestellt, dass die beste Schiessbaumwolle ganz nahezu die Zusammensetzung hat, welche die Rechnung für $\text{C}_6H_7(N\Theta_2)_3\Theta_5$ verlangt. Der Stickstoffgehalt fällt stets etwas niedriger aus, was von einer fremden der Schiessbaumwolle unvermeidlich beigemischten Substanz herrührt, die zu den niedriger nitrirten Körpern gehört. Diese Substanz bildet sich stets in wechselnden Mengen und kann durch Alkohol und Aether aus der Schiessbaumwolle entfernt werden. Die gewöhnlichen Producte von Waltham-Abbey gaben an Alkohol $^3/_4$—1 p.C. Lösliches ab, und nachher an Aether-Alkohol noch 1—$1^1/_2$ p.C.

Bei der Behandlung mit dem 50fachen Gewicht eines Gemenges von 1 Th. Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und 3 Th. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) nahmen 100 Th. (fein gekämmte und gut gereinigte) Baumwolle 81,8—82,5 Th. an Gewicht zu, wenn sie 24—48 Stunden im Gemisch waren, dagegen nahmen sie nur um 78 Th. zu, wenn die Behandlung mit viel Säure nur kurze Zeit oder wenn sie 24 Stunden mit

nur dem 10—15fachen Gewicht an Säuren gedauert hatte. Nach obiger Formel sollte die Gewichtszunahme bei Entstehung der Trinitrocellulose 83,3 auf 100 Baumwolle betragen. Bei den gewöhnlichen Fabrikproducten, die aus gröberer und unreinerer Baumwolle angefertigt werden, ist durchschnittlich die Gewichtszunahme für 100 Th. nur 78 Th., manchmal nur 71 Th.

Die feuerfesten Bestandtheile der Schiessbaumwolle sind je nach der Beschaffenheit des Waschwassers verschieden, in den mit hartem Wasser gewaschenen Proben betrug der Salzgehalt 1 p.C.

Lufttrockne Schiessbaumwolle enthält sehr gleichförmig etwa 2 p.C. Wasser, absorbirt in sehr feuchter Luft etwa 6 p.C. und verliert diese wieder in trockner Luft bis auf 2 p.C. Getrocknetes Präparat nimmt die 2 p.C. Wasser sehr schnell aus der Luft wieder auf.

Die letztjährigen Untersuchungen über die Schiessbaumwolle, welche F. A. Abel (Proceed. Roy. Soc. **15**, No. 92, p. 417) besonders mit Rücksicht auf ihre Haltbarkeit angestellt hat, weichen in ihrem Resultat von denen mehrerer französischer, amerikanischer und deutscher Experimentatoren wesentlich ab. Der Vf. spricht sich dahin aus, dass eine mit besonderer Sorgfalt gereinigte Baumwolle, so wie v. Lenk es vorschreibt, eine Schiessbaumwolle liefert, die am diffusen Tageslicht, an offener Luft oder in verschlossenen Gefässen sich $3^1/_2$ Jahre lang völlig unzersetzt erhält. Einwirkung des Sonnenlichts bewirkt nur eine sehr allmähliche Veränderung, die erst nach einigen Monaten bemerkbar wird, und wenn ein solches schon sauer reagirendes Product dann in dichte Büchsen verpackt wird, hält es sich ferner Jahre lang unverändert.

Auch eine Wärme, welche die der tropischen Klimate beträchtlich übersteigt, bewirkt nur eine höchst unbedeutende Zersetzung in der sehr reinen Waare, und beim Transport und der Aufbewahrung derselben ist nicht grössere Gefahr wie beim Schiesspulver. Die reine Trinitrocellulose kann ungefährdet lange Temperaturen von nahe 100° C. ausgesetzt werden und diess gilt auch für die niederen Nitroproducte der

Cellulose (Collodium). Aber die gewöhnlichen Fabrikproducte enthalten kleine Mengen von Nitroproducten anderer organischer Materien und diese sind verhältnissmässig unbeständig, sie entwickeln zuerst in der Wärme Säure und in Folge dessen wird auch die Nitrocellulose bald angegriffen. Neutralisirt man zeitig genug die gebildete Säure, so conservirt sich die Schiessbaumwolle, und es ist daher zweckmässig, die Waare überhaupt mit einer Sodalösung gleichmässig zu befeuchten, so dass sich 1 p.C. Soda in der Wolle befindet. Dann verträgt sie die höchsten Grade klimatischer Wärme, ohne sich zu zersetzen, sie entwickelt aber beim Verbrennen ein wenig mehr Rauch und wird etwas weniger schnell entzündlich.

Wasserdampf ist ein gutes Schutzmittel für die Schiessbaumwolle, und feuchte Waare kann ohne Furcht vor Zersetzung in grossen Massen dicht verpackt werden; es scheinen auch feucht die sonst so leicht zersetzlichen fremden Nitrobeimengungen haltbar zu sein.

LXX.

Ueber die Bildung der Rosolsäure.

Die früher ausgesprochenen Ansichten über die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure (dies. Journ. **100**, 49) haben Caro zu weiteren Versuchen und Vorstellungen über die Entstehung der Rosolsäure geführt, deren Wesentliches wir mittheilen (Phil. Mag. [4] **22**, No. 214, p. 126).

Die älteren Beobachtungen von H. Müller, A. Smith, Dussart, Jourdin und Fol weisen darauf hin, dass bei der Bildung der Rosolsäure mehr oder weniger direct Oxydationsprocesse stattfinden, andrerseits aber auch, dass dabei die Anwesenheit irgend einer anderen Kohlenstoffverbindung ausser Phenylhydrat eine Rolle spielt. Dahin gehört z. B. der Versuch Monnet's, wonach Sulfophenylsäure mit Jodamyl behandelt wird, ferner der Perkin's und Duppa's, wonach Phenylsäure und Bromessigsäure oder Phenylsäure und Jod mit Ameisen-, Essig- oder Buttersäure erhitzt wer-

den, endlich der Körner's, wonach Monobromphenylsäure mit weingeistiger Kalilauge in Wechselwirkung tritt. Die bemerkenswertheste Bildung aber war die von Kolbe und Schmitt beobachtete (dies. Journ. **100**, 47), welche die Firma Guynon, Mornac und Bonnet in Lyon praktisch anwendet zur Ausbeutung der prächtigen Farbstoffe (Päonin, Corallin und Azulin).

Da in allen früheren Versuchen keine Rede davon ist, ob reines Phenol zur Anwendung kam oder nicht, so hat der Vf. diese Frage experimentell zu entscheiden versucht. Es drängte sich zunächst auf, zu wissen, ob ein mit Kressylalkohol vermischtes Phenol zu jenen Reactionen nothwendig sei und darnach, ob ein von Kressylalkohol freies Phenol bei Anwesenheit einer Kohlenstoffverbindung aus der Fettsäurereihe Rosolsäure gebe?

Nachdem mit grösster Mühe und Sorgfalt reines krystallisirtes Phenylhydrat von 42° C. Schmelzpunkt und 184° C. (corrig.) Siedepunkt dargestellt war, wurde dieses mit Braunstein oder Quecksilberoxyd und Kali, mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Arsensäure und Jod behandelt, genau nach den Angaben der Autoren, aber es bildete sich keine Spur Rosolsäure.

Hierauf wurde aus den höher siedenden Theilen des Steinkohlenöls ein Destillat zwischen 194° und 199° C. genommen, welches aus einem Gemisch von Phenyl- und Kressyl-Alkohol bestand. Dieses gab mit denselben Reagentien wie vorher sofort Rosolsäure.

Reines Phenol nach Kolbe und Schmitt behandelt, lieferte eine schöne Ausbeute an Rosolsäure; Phenol und Kressol im Gemenge, ebenso behandelt, gaben nur wenig davon.

Monnet's Verfahren mit Jodamyl und Schwefelsäure gab mit reinem Phenol eine beträchtliche Menge Rosolsäure; ebenso die Methode Perkin's und Duppa's.

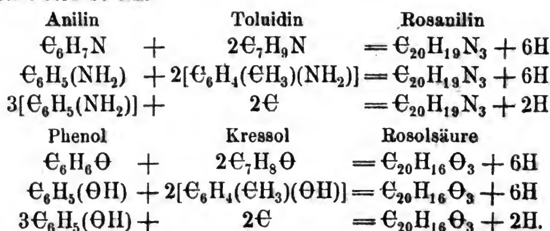
Auch Jodoform reagirt heftig auf reines Phenylhydrat und erzeugt viel Rosolsäure, während es mit reinem Kressylalkohol keine Spur liefert.

Ferner versuchte der Vf., ob reines Anilin, mit Jod, Queck-

silberchlorid oder Arsensäure behandelt, Rosanilin gebe. Es bildete sich kaum eine Spur davon, dagegen viel bei Einwirkung von Jodoform auf reines Anilin, auch bei Einwirkung von Jod und ameisensaurem Blei, etwas weniger bei Einwirkung von Chloroform, Chlorkohlenstoff und Jodcyan.

Toluidin gab unter analogen Bedingungen kein Rosanilin.

Es scheint demnach der Schluss gerechtfertigt, dass für die Entstehung des Rosanilins ausser Phenol noch eine Verbindung aus der Fettreihe nothwendig ist, wie ja diess schon Hofmann früher nachgewiesen hat, dass nur toluidinhaltiges Anilin Rosanilin liefert. Das Toluidin ist aber solch ein Fettkörper, eben so gut wie Kressol und es finden sich daher für die Entstehung der Rosolsäure eben solche analoge Bedingungen, wie für die des Rosanilins erforderlich. Diess drückt sich so aus



Anilin		Toluidin		Rosanilin
C_6H_7N	+	$2C_7H_9N$	=	$C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$C_6H_5(NH_2)$	+	$2[C_6H_4(CH_3)(NH_2)]$	=	$C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$3[C_6H_5(NH_2)]$	+	$2C$	=	$C_{20}H_{19}N_3 + 2H$
Phenol		Kressol		Rosolsäure
C_6H_6O	+	$2C_7H_8O$	=	$C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$C_6H_5(OH)$	+	$2[C_6H_4(CH_3)(OH)]$	=	$C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$3C_6H_5(OH)$	+	$2C$	=	$C_{20}H_{16}O_3 + 2H.$

In den obigen Reactionen scheint also die Einwirkung der Arsensäure etc. darin zu bestehen, dass sie die Methylgruppe aus dem Toluidin und Kressylhydrat auslöst, deren Wasserstoff entfernt und deren Kohlenstoff mit drei Phenyl-Molecülen verkoppelt. Die Benzolgruppe, wie die des Ammoniaks und Wassers bleiben unangetastet und daher erzeugen jene Reagentien wie Arsensäure u. dgl. aus Anilin kein Rosanilin. Wenn dagegen Reagentien zur Anwendung kommen, die zugleich Substitutionen im Benzol und Ammoniak bewerkstelligen können, dann merkt man es leicht an der Bildung von mancherlei Nebenproducten, welche den praktischen Werth solcher Reagentien für die Gewinnung der Farbstoffe wesentlich beeinträchtigen.

LXXI.

Ueber Itaweinsäure.

Diese der Citraweinsäure Carius' (dies. Journ. **90**, 181) isomere Säure hat Dr. Th. Wilm auf ganz analoge Weise wie Carius durch Behandlung der Itaconsäure mit unterchloriger Säure gewonnen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 28).

Für die schnelle Darstellung der Itaconsäure giebt der Vf. eine zuverlässigere Methode an, nämlich: das Product der Destillation der im Wasserbade zuvor gut getrockneten Citronensäure in concentrirter Lösung bis 120—130° in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen.

Behufs der Gewinnung einer chlorhaltigen Säure aus der Itaconsäure, $\mathrm{C_5H_7ClO_5}$, wurde in 2procentige Lösung von itaconsaurem Natron die 1procentige unterchlorige Säure eingetragen; aber bei dem Eindampfen erhielt man eine chlorfreie Säure und nur die Extraction mit Aether vor dem Verdampfen lehrte, dass eine chlorhaltige Säure in der That entstanden war, die sich aber beim Verdampfen zersetzt hatte. Die neue chlorfreie Säure nennt der Vf. *Itaweinsäure*, weil sie der Weinsäure homolog und der Citraweinsäure isomer ist.

Die vom Natron an Blei übertragene und durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure bildet beim Eindampfen eine glasige, amorphe, zerfliessliche Masse, die sehr leicht in Alkohol löslich ist und mit Wasserdämpfen bei 100° sich nicht unmerklich verflüchtigt.

Ihre Salze krystallisiren zum Theil, von den Kali- und Natronsalzen keines, und ihre Eigenschaften zeigen die Verschiedenheit dieser Säure von der ihr isomeren Citraweinsäure.

Das *Kalksalz* scheidet sich in weissen Krystallmassen aus $\mathrm{C_5H_6Ca_2O_6} + 1^1/_2$ Aq., welche schwer löslich in Wasser sind.

Das *Barytsalz*, $\mathrm{C_5H_6Ba_2O_6}$, ist nur durch Ausfällen mit Alkohol leicht zu erhalten. Es wird beim Erhitzen zähe, teigig, schmilzt und hat bei 110° die obige Zusammensetzung.

Das *Zinksalz* ist eine amorphe, glasige Masse, eben so das *Kupfersalz*, beide leicht in Wasser löslich.

Das *Bleisalz* bildet monoklinische sehr glänzende Krystalle, $C_5H_6Pb_2O_6$, die schwer löslich in Wasser sind.

Das *Silbersalz* ist in Wasser ziemlich löslich und fällt bei Wechselzersetzung als voluminöser Niederschlag, der ein Gemenge zweier Salze zu sein scheint. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen und scheidet Silber ab.

Um die weitere Aehnlichkeit der Weinsäure mit der Citra- und Itaweinsäure zu verfolgen, unterwarf der Vf. die Itaweinsäure der trocknen Destillation und erhielt dabei eine der Brenztraubensäure homologe Säure, die er *Brenzitatraubensäure* nennt. Sie bildet eine zähe, unkrystallisirbare Masse, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist und kein krystallisirbares Salz liefert.

Das *Barytsalz* bei 100° getrocknet gab die Zusammensetzung $C_4H_5BaO_3 + Aq$.

Das *Bleisalz* ist eine zerfliessliche Masse, das *Silbersalz* äusserst unbeständig.

LXXII.

Ueber Pseudomorphin.

Diesen von Pelletier aufgefundenen, späterhin von Anderson angezweifelten Bestandtheil des Opiums hat O. Hesse neuerdings untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 87).

Die Darstellung desselben geschieht am besten bei der Gewinnung des Morphins nach Gregory's Methode. [Der Vf. sagt nicht, ob er aus verschiedenen Opiumsorten sie versucht hat und aus welcher er das zu seinen Untersuchungen verwendete Material gewonnen.] Wenn nämlich das gereinigte Gemenge von salzsaurem Morphin etc. in Weingeist gelöst mit kleinem Ueberschuss von Ammoniak versetzt wird, so bleibt das Pseudomorphin in Lösung. Man filtrirt, übersättigt schwach mit Salzsäure, destillirt den Weingeist ab und filtrirt durch Kohle. Das noch gefärbte Filtrat neutralisirt man mit Ammoniak so, dass Lakmuspapier eben schwach

geröthet wird, und das hierbei ausfallende Pseudomorphin wird in Salzsäure gelöst, umkrystallisirt und die salzsaure Verbindung schliesslich aus viel heissem Wasser durch Ammoniak gefällt.

So bereitet ist das Pseudomorphin ein fein krystallinischer seideglänzender Niederschlag, der im Exsiccator matt weiss wird, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung, leicht dagegen in Kalilauge, Natronlauge und weingeistigem Ammoniak löslich, ein wenig in Kalkmilch und wässrigem Ammoniak. Es reagirt nicht basisch und seine Verbindung mit Salzsäure stark sauer; es ist wie seine Salze geschmacklos.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit olivengrüner Farbe, in concentrirter Salpetersäure mit orangerother, die nachher bald gelb wird. Mit Eisenchlorid wird es blau.

Das bei 120° C. getrocknete Pseudomorphin nimmt 6 bis 7 p.C. Wasser an feuchter Luft auf, 2 Aeq. $\dot{H}$ würden 5,6 p.C. betragen. Stärker erhitzt wird es gelb und zersetzt sich ohne zu schmelzen, dann giebt es russende Flammen und sehr schwer verbrennliche Kohle.

Die Zusammensetzung, welche wesentlich von der Pelletier's abweicht, führt zu der Formel $C_{34}H_{19}NO_8$, bei 120° getrocknet:

	Atom.	Ber.	Gef.	
C	204	66,77	67,89	67,57
H	19	6,31	6,39	6,35
N	14	4,65	4,69	—
O	64	21,17	—	—

Die Ansicht, dass Pseudomorphin aus dem Morphin während der Arbeit entstehe, theilt der Vf. nicht, weil manches Opium constant 0,02 p.C. davon enthält, anderes nur Spuren und weil reines Morphin, derselben Behandlung unterworfen, kein Pseudomorphin liefert. Dagegen scheint die Substanz, die Schützenberger aus Morphinplatinchlorid mittelst salpetrigsauren Kalis dargestellt (Oxymorphin), mit Pseudomorphin identisch zu sein.

Die Salze des Pseudomorphins sind nicht schwer dar-

zustellen, am zweckmässigsten aus dem salzsauren durch Wechselzersetzung.

Salzsaures Pseudomorphin, $C_{34}H_{19}NO_8,HCl + 2\dot{H}$, scheidet sich bei dem Abdampfen in losen Häufchen ab. Es löst sich in 70 Th. Wasser von 20° C., nicht in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. Seine Lösung wird durch Platinchlorid gelb und amorph gefällt $C_{34}H_{19}NO_8,HCl + PtCl_2$.

Schwefelsaures Pseudomorphin, $(C_{34}H_{19}NO_8)_2S_2H_2O_8 + 12\dot{H}$, bildet kleine weisse Blättchen wie Gyps, löst sich in 422 Th. Wasser von 20° C. und schwer in kochendem Wasser und verdünnter heisser Salzsäure, in Alkohol und Aether ist es unlöslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure.

Oxalsaures Pseudomorphin, $(C_{34}H_{19}NO_8)_2C_4H_2O_8 + 12\dot{H}$. Kleine Prismen, die sich in 1940 Th. Wasser von 20° und schwer in heissem Wasser lösen.

Das *weinsaure* Salz bildet kleine weisse Prismen, das *salpetersaure* kleine glänzende Blättchen, das *chromsaure* gelbe Prismen, das *jodwasserstoffsaure* ebenfalls; alle diese Salze sind schwer löslich in Wasser.

Das *salzsaure Pseudomorphin-Goldchlorid* ist ein unlöslicher gelber Niederschlag, das *Quecksilberchloriddoppelsalz* bildet farblose, äusserst schwer in Salzsäure lösliche Prismen.

LXXIII.

Notizen.

1) Die Entglasung des Glases

wird von Bontemps nicht der Kieselsäure, sondern dem Kalk zugeschrieben. Dem entgegen führt Clemandot (Compt. rend. t. **64**, p. 415) einige Versuche an, nach welchen ein völlig kalkfreies Glas die Erscheinung der Entglasung zeigt. Bei der Darstellung eines Glases zu optischen Zwecken wurde ein Gemisch aus Kieselerde im Ueberschuss und Soda ohne Kalk gemacht. Die Masse wurde einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt und eine Probe, die bei dieser Temperatur entnommen wurde, zeigte sich vollständig klar und selbst

nach 10 Jahren noch unverändert, während die im Schmelzgefäss langsam sich abkühlende Masse vollständig entglast wurde, an der Luft Feuchtigkeit anzog und zerfiel.

---

2) Kesselstein eines Seedampfers,

Dr. A. Völcker untersuchte den Kesselstein eines mit Seewasser gespeisten Dampfkessels und fand darin keine Spur eines kohlensauren Salzes, sondern im wesentlichen wasserfreien schwefelsauren Kalk und Magnesiahydrat. Die Analyse ergab

Trockenverlust bei 100°	1,01
Gebundenes Wasser	7,48
Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure	0,64
Kalkerde	30,05
Magnesia	16,72
Schwefelsäure	42,60
Chlor	0,90
Kieselsäure (löslich)	0,06
Alkalien und Verlust	0,54
Fluor	Spur

Das gebundene Wasser reicht gerade aus, die Magnesia zu hydratiren und von dem Kalk bleiben, wenn man die für die Schwefelsäure äquivalente Menge abzieht, 0,25 übrig, die wahrscheinlich an Fluor gebunden sind. Es würde daher mit Vernachlässigung der unwesentlichen Beimengungen der Kesselstein aus

72,42 wasserfreiem schwefelsauren Kalk und
24,24 Magnesiahydrat

bestehen.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. Notic. and Abstracts p. 39.)

---

3) Analysen von Fahlerz und Nakrit aus Arkansas.

In den Gruben bei der Stadt Little Rock, Grafschaft Pulaski, Arkansas, welche vor langer Zeit Kellogg auf silberhaltigen Bleiglanz ausbeutete und bald wieder verliess, hat Prof. Cox neuerdings Fahlerz und Tennantit gefunden. Das Ganggestein besteht aus Quarz, Spatheisenstein, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Fahlerz, Tennantit und Nakrit.

J. L. Smith, welcher von dem Erz zugesendet bekam, fand das Fahlerz in Bruchstücken äusserst flächenreicher Krystalle in dem Quarz und darauf glimmerige Blätter zweier Mineralien, von denen das eine Muscovit zu sein scheint, das andere Nakrit ist (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. **127**, p. 67).

Das Fahlerz, von 4,78—5,08 spec. Gew., gab für 2 Proben bei der Analyse

Antimon	26,50	27,01
Schwefel	26,71	25,32
Kupfer	36,40	33,20
Eisen	1,89	0,82
Zink	4,20	6,10
Silber	2,30	4,97
Arsenik	1,02	0,61
	99,02	98,03

Der Nakrit, ein weisses talkähnliches Mineral, hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	65,02
Thonerde	26,11
Eisenoxyd	2,20
Mangan	Spur
Kali und Natron	1,18
Wasser	4,98
	99,49

---

4) Analyse zweier Meteoriten.

S. Haughton theilt die Analysen zweier Meteorsteine mit (Phil. Mag. [4] **32**, No. 216, p. 260).

1) *Meteorstein von Dundrum in der Grfsch. Tipperary*, dessen Fall von 2 Irländern am 12. Aug. 1865 Abends beobachtet wurde.

Gewicht des Steins 4 Pfund $14^1/_2$ Unzen. Gestalt roh pyramidal, die dreieckige Basis bietet frische Bruchoberfläche dar, die Flächen sind sonst mit den bekannten verglasten schwarzen Ueberzügen bedeckt. Die Loupe lässt im Innern der grauen lockern Masse Flecken von Eisen, Magnetkies und spärlichem Chrysolith wahrnehmen. Das spec. Gew. schwankte an verschiedenen Parthien zwischen 3,066 und 3,57.

Die Analyse gab folgendes Resultat: es wurde durch Behandlung mit Jod und Wasser der metallische Antheil aus-

gezogen, darnach mit Salzsäure das zersetzbare Silicat, und in einer Sonderprobe das durch Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoff in einer ammoniakalischen Kupferlösung aufgefangen. Dadurch ergab sich die Zusammensetzung

			Lösliches	Unlösliches
		$\dddot{Si}$	12,92	24,90
		$\dddot{Al}$	0,15	0,70
Eisen	19,57	$\dot{Fe}$	5,51	2,46
Nickel	1,03	$\dot{Mn}$	0,05	0,32
Magnetkies (FeS) .	4,05	$\dot{Ca}$	0,28	1,62
In HCl Lösliches .	33,08	$\dot{Mg}$	13,65	8,94
In HCl Unlösliches	40,77	$\dot{K}$	0,08	0,34
Chromeisen . . .	1,50	$\dot{Na}$	0,17	0,56
	100,00		32,81	39,84

Der in Salzsäure lösliche Theil hat die Zusammensetzung des Olivins.

2) *Meteorit von Dhurmsalla* im Punjab. Dieser fiel am 14. Juli 1860.

Grau, dichtkörnig, splittrig im Bruch, mit einigen Flecken von Eisen und Magnetkies. Spec. Gew. 3,399. Er wurde auf dieselbe Art wie der vorige analysirt. Zusammensetzung:

		$\dddot{Si}$ . .	18,95	21,70
		$\dddot{Al}$ . .	0,14	0,46
		$\dot{Fe}$ . .	8,10	3,20
		$\dot{Mn}$ . .	0,66	0,60
Nickel	1,54	$\dot{Mg}$ . .	18,34	8,26
Eisen	6,88	$\dot{K}$ . .	0,04	0,18
Chromeisen . . .	4,16	$\dot{Na}$ . .	0,13	0,16
Schwefeleisen (FeS)	5,61	Verlust	1,31	—
In HCl Lösliches .	47,67		47,67	
In HCl Unlösliches	34,14			34,56

Der in Salzsäure lösliche Theil hat auch hier die Zusammensetzung des Olivins.

---

5) Der Colorado-Meteorit, ein neues Meteoreisen.

Am 18. Februar 1863 fiel in Russel Gulch bei der Centralstadt im Colorado-Territorium ein Meteorit von 29 Pfund Gewicht, 8½ Zoll lang, 7¼ Zoll breit und 5½ Zoll dick, welchen J. L. Smith analysirt hat (Sill. Amer. Journ. [2] **42**, No. 125, p. 218).

Er bestand aus

Eisen	90,61
Nickel	7,84
Kobalt . . .	0,78
Phosphor . . .	0,02
Kupfer . . .	Spur

Dieser Eisenmeteorit war von mittlerer Härte, 7,72 spec. Gew. und enthielt im Innern kleine Knötchen von Schwefelkies. Salpetersäure griff leicht an und rief verwaschene Widmanstädt'sche Figuren hervor.

Er ist sehr luftbeständig und hat sich daher sehr gut gehalten. Keine Spur kieselsäurehaltiger Mineralien konnte an irgend einer Kluft entdeckt werden.

Die Anwesenheit des Kupfers in den Eisenmeteoriten, auf welche der Vf. erst 1852 aufmerksam wurde, hat er von da an in allen neu untersuchten constatirt, wenn auch stets in sehr geringer Menge.

Ein anderer Meteorit ebenfalls im Colorado-Territorium findet sich nach J. Wilson (ib. p. 286) in einer tiefen Schlucht bei Bear Creek unweit Denver. Er ist ungefähr 22 Zoll lang, 9—10 Zoll breit und 14 Zoll hoch und wiegt ca. 500 Pfund. Das Eisen ist sehr krystallinisch und besteht nach Smith (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 127, p. 66) aus

Eisen	83,89
Nickel	14,06
Kobalt . . .	0,83
Phosphor . . .	0,21
Kupfer . . .	Spur

Die Oberfläche des Eisens enthält fiel Magnetkies, dessen Analyse ergab

Schwefel . . .	35,08
Eisen	61,82
Nickel	0,41
Unlösliches . .	1,81

Den Schreibersit, der nach Shepard (Sill. Amer. Journ. [2] **42**, No. 125, p. 250) reichlich darin enthalten ist, konnte Smith nicht in genügender Menge für eine Analyse erhalten.

Die Blätter dieses Eisens sind oft so glänzend wie Silber, wesshalb man vermuthet hatte, es cementire sich das Innere

mit reicherem Gehalt an Nickel, während das Aeussere durch Oxydation an Eisen verliere. Aber der Vf. kann dieser Ansicht nicht beistimmen.

---

6) Neue Fundstätte von Meteoreisen im nördlichen Mexiko.

Nach einer Angabe von Forrest Shepherd beschreibt C. U. Shepard (Sill. Amer. Journ. [2] **42**, No. 126, p. 347) einen Fundort von Meteoreisen in Cohahuila und zwar bei Bonanza, welcher wahrscheinlich neu ist, vielleicht aber auch mit dem von A. Schott in Major Emorys Report on the Mexican Bonadary Survey als 90 Meilen nordwestlich von Santa Rosa angegebenen identisch ist.

An jener Stelle liegen in einem engen Thale etwa auf $^1/_4$ Quadratmeile 14 mächtige Eisenmassen, von denen die grösste in Gestalt eines Bienenkorbes von 5 Fuss Durchmesser noch 4 Fuss aus dem Boden herausragt und in noch unbekannte Tiefe sich erstreckt.

Das in Shepard's Hände gekommene Stück von 120 Grm. Gewicht zeigte an einer Seite noch die unregelmässigen Eindrücke des Aeussern, an den übrigen ebene Flächen, augenscheinlich Spaltungsflächen. Und es zeigte sich auch überhaupt leichtere Spaltungsfähigkeit, wie bei sonst irgend einem Meteoreisen. Die Spaltungsflächen waren sehr glänzend und silberweiss.

In Salpetersäure löste es sich mit Ausnahme eines kleinen glitzernden nadelförmigen Rückstands, der dem von Rose beschriebenen des Braunau-Meteoreisens ganz ähnlich zu sein scheint. Die Lösung reagirt stark auf Nickel. Das spec. Gew. des Meteorits war = 7,5.

---

7) Mineralanalysen.

S. Haughton giebt Analysen einiger Laven und eines Feldspaths (Phil. Mag. [4] **32**, No. 215, p. 220).

Die Laven stammten von Neu-Seeland.

1) *Blasige augitische Lava vom Mt. Eden in Auckland.* Durch Salzsäure in 2 Theile trennbar, indem 61,8 p.C. unlös-

lich, 38,2 p.C. löslich sind. Enthält nur eine Spur kohlensaurer Salze.

	Im Unlöslichen	Im Löslichen
Kieselerde . .	33,20	13,50
Titansäure . .	1,10	0,31
Thonerde . .	8,80	2,90
Eisenoxyd . .	2,14	0,60
Eisenoxydul .	2,70	5,70
Manganoxydul .	0,16	0,10
Kalkerde . .	5,40	2,52
Magnesia . .	2,76	8,55
Natron . . .	3,74	2,23
Kali	0,54	0,23
	60,54	36,64

2) *Blasige augitische Lava von Dunedin* mit Höhlungen, die weiss incrustirt sind. Der in Salzsäure unlösliche Theil betrug 59,60 p.C., der lösliche 40,40. Reich an kohlensauren Salzen.

	Im Unlöslichen	Im Löslichen
Kieselsäure . .	33,00	9,24
Titansäure . .	0,80	0,30
Thonerde . .	9,00	4,44
Eisenoxyd . .	2,09	4,07
Eisenoxydul .	1,15	4,43
Manganoxydul .	0,16	0,10
Kalkerde . .	8,08	2,13
Magnesia . .	3,04	6,09
Natron . . .	1,76	0,83
Kali	0,88	0,21
	59,60	31,84
Kohlensäure, Wasser, Verlust		8,56

Der unlösliche Theil dieser Lava scheint einem Gemenge von Labrador und Augit zu entsprechen.

Grüner Orthoklas von Grönland, schön krystallisirt.

Kieselsäure . .	64,40
Thonerde . . .	18,96
Eisenoxyd . .	1,04
Kalk	0,45
Magnesia . . .	0,14
Natron . . .	2,35
Kali	13,07

8) Ueber Melaconit und Tenorit.

Das neuerdings von Talling gefundene Kupferoxyd krystallisirt nach Maskelyne in glänzenden stahlgrauen Individuen des zwei- und eingliedrigen Systems. Axenverhältniss a : b : c = 1,4902 : 1 : 1,3604; Winkel zwischen der Hauptaxe und Klinodiagonale 80^0 28′. Die Krystalle, welche in einem chloritischen Ganggestein auftreten, sind meist angefressen und auf manchen Flächen sehr uneben, haben muschligen Bruch und Spaltbarkeit parallel der basischen Endfläche und dem Grundoctaid. Meist sind es Zwillinge, deren Ebene die auf der Klinodiagonale normal stehende Abstumpfungsfläche ist. Härte = 4. Spec. Gew. = 5,825.

Der Tenorit, welcher bekanntlich in alten Vesuvlaven in bandähnlichen durchsichtigen Fasern vorkommt, absorbirt gleich dem parallel der optischen Axe geschnittenen Turmalin einen der polarisirten Lichtstrahlen und es ist möglich, dass der Tenorit ein Blatt aus Melaconit ist, parallel der auf der Klinodiagonale normal stehenden Abstumpfungsfläche.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. 1865. Notices and abstracts p. 33.)

---

9) Ueber phosphorsäurehaltige Ablagerungen.

Nach einem Bericht des Dr. A. Völcker (Report of the 35. Meeting of the Brit. Assoc. Notic. and Abstracts p. 37) hat man jüngst nahe bei Cromgynen unweit Oswestry eine Lagerstätte phosphorsäurehaltiger Mineralien entdeckt, die sich 9 engl. Meilen weit erstreckt, sehr leicht zugänglich (12 Fuss unter der Oberfläche) ist und viele Hunderttausend Tonnen werthvollen Materials enthält.

Die Grube befindet sich nicht weit vom Thonschiefer und Bleiführenden District von Llangynog und besteht aus verticalen von O. nach W. streichenden Schichten, die durch einen wirklichen, theilweis metallführenden Gang, in zwei Lager getheilt sind. Eines davon, 3 Yards mächtig, enthält 10—35 p.C. phosphorsauren Kalk; das andere $1^1/_2$ Yard mächtig, besteht aus einem schwarzen graphitischen Schiefer,

der weit reicher an Kalkphosphat ist. Noch tiefer nimmt dieser Reichthum zu.

Die Analysen von dem oberen Kalkstein I und dem schwarzen Schiefer IIa aus 12 Fuss Tiefe, IIb aus 20 Fuss Tiefe ergaben folgende Zusammensetzung:

	I.		II. a.	II. b.
Dreibasisch phosphorsauren Kalk	34,92		52,15	64,16
Eisenoxyd	2,34		2,01	1,07
Thonerde	6,52		7,71	5,84
Kohlensauren Kalk	20,75	Fluorcalcium und Silicium	4,23	2,67
Kohlensaure Magnesia	5,92	Magnesia	0,32	0,14
Kieselsaure Magnesia	2,07		—	—
Schwefelkies	2,79		7,52	—
Schwefelsäure	0,16		0,26	—
Unlösliche Silicate	20,95		22,44	22,14
Organisches und Verlust . . .	3,58		3,36	3,98

10) Natürliches Vorkommen von Terpin (Terpenthinölhydrat).

In Höhlungen nahe dem Kern eines halbverrotteten Stumpfs von *Pinus ponderosa* (?), welcher 3—4 Fuss unter der Erdoberfläche begraben lag, entdeckte Voy eine Anzahl Krystalle, welche S. W. Johnson chemisch und Blake krystallographisch untersucht haben (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 128, p. 200 u. 202).

Die farblosen und sehr glänzenden durchsichtigen Krystalle hatten alle Eigenschaften des Terpins und so weit die Kohlenstoffbestimmung darüber entscheiden kann, auch die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4 + 2\dot{H}$. Es ist diess das erste Beispiel von dem natürlichen Vorkommen dieser Substanz.

Blake verglich die Krystalle mit solchen von künstlicher Bereitung und fand, dass die Winkel sehr wohl übereinstimmen, dieselbe Spaltbarkeit und dieselbe Lage der optischen Axen vorhanden sei, aber dass die natürlichen stets hemiëdrische Flächen hatten, welche den künstlichen abgingen. Auch besassen sie entgegengesetzte pyroelektrische Charaktere. Alle diese abweichenden Merkmale verschwanden jedoch, sobald die natürlichen Krystalle einmal aus Wein-

geist umkrystallisirt waren. Sie waren dann völlig mit den künstlichen identisch.

---

11) Ueber das Drehungsvermögen einiger ätherischer Oele.

Während der Prüfung von mehr als 90 Arten verschiedener ätherischer Oele im Biot'schen Polarisationsapparat beobachtete de Vry häufig grosse Abweichungen in der Ablenkung der Polarisationsebene für verschiedene Proben desselben Oels, je nachdem dieselben aus verschiedenen Bezugsquellen stammten. So fand er z. B. unter 17 Proben Pfeffermünzöl, die in England, Frankreich, Deutschland, Holland und Amerika von renommirten Fabrikanten bereitet waren, 13 Proben, die eine Ablenkung nach Links von -6^0 bis -34^0 zeigten, 3 Proben lenkten nach Rechts ab zwischen $+9^0$ und $+19{,}5^0$ und 1 Probe war inactiv. Wahrscheinlich ist daher das *Pfeffermünzöl* eine aus mindestens 2 Oelen gemischte Substanz, von denen das eine rechts, das andere links polarisirt und wenn beide im Gleichgewicht vorhanden sind, resultirt eine inactive Mischung.

Französisches und amerikanisches Terpenthinöl lenkten beide die Polarisationsebene nach Links ab, die feste und flüssige chlorwasserstoffsaure Verbindung des amerikanischen Oels lenkten nach Rechts ab, während die entsprechenden Verbindungen des französischen Oels ihre Ablenkung nach Links bewahrt hatten *).

(Report of the 35. Meeting of the Brit. Assoc. Notic. and Abstracts p. 40.)

---

12) Ueber Physostigmin.

Dieses von Hesse und Jobst zuerst dargestellte Alkaloid (dies. Journ. **94**, 60) hat Hesse neuerlich in grösserer

*) Es ist unklar, welche chlorwasserstoffsaure Verbindungen de Vry meint, da es bekanntlich sowohl vom Monochlorhydrat wie vom Bichlorhydrat von jedem eine Flüssigkeit und eine feste Verbindung giebt. Von den beiden Monochlorhydraten ist es schon lange bekannt, dass sie nach Links ablenken, von dem festen Bichlorhydrat dagegen wird angenommen, es sei inactiv. D. Red.

Quantität gewonnen und dadurch die früheren Angaben verbessert und vermehrt (Ann. d. Chem. und Pharm. **141**, 82).

Die Bereitung geschah folgendermaassen: das frische alkoholische Extract wurde mit doppeltkohlensaurem Natron und Aether geschüttelt, der Aether mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt und die saure Lösung vom Aether getrennt, welcher Riechstoff und Oele in Lösung behielt. Die saure Lösung, mit Natronbicarbonat und Aether geschüttelt, gab an letztern das Alkaloid rein ab. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Physostigmin als ein farbloser Firniss, der im Exsiccator spröde abspringt. Bei 40° wird es zähe, bei 45° völlig flüssig, bei 100° verändert es sich bald und bekommt röthliche Streifen. Mit Säuren giebt es alsdann rothe Lösungen.

Das Physostigmin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Wasser, reagirt stark alkalisch und sättigt Säuren vollständig. In kohlensäurehaltigem Wasser giebt es eine geschmacklose alkalische Lösung, die erwärmt sich trübt und Oeltröpfchen ausscheidet, nachher roth wird. Salze wie Base sind geschmacklos.

Nur durch die Bicarbonate der Alkalien kann aus den Salzlösungen das Physostigmin unverändert abgeschieden werden, einfache Carbonate und Ammoniak färben sofort die Lösung roth, namentlich wenn gekocht wird.

Aether löst solches verändertes Product auf und giebt mit verdünnter Schwefelsäure je nach der Zeit eine blaue oder rothe Lösung.

Chlorkalk löst anfangs mit rother Farbe, dann tritt aber Entfärbung ein.

Concentrirte Salpetersäure löst mit gelber Farbe, Schwefelsäure ebenso, später aber entsteht Grünfärbung.

Das bei 100° getrocknete Physostigmin besteht aus $C_{30}H_{21}N_3O_4$.

	Atom.	Ber.	Gef.
C_{30}	180	65,45	65,21
H_{21}	21	7,63	7,59
N_3	42	15,27	15,52
O_4	32	11,65	—

Die frühere Angabe, dass salzsaures Physostigmin durch Platinchlorid gefällt werde, ist nicht richtig, diess trifft nur bei theilweis zersetztem Alkaloid zu, welches das Platinchlorid veranlasst.

Mit Quecksilberjodidkalium giebt es einen Niederschlag, der aus Alkohol krystallisirend, bei 70° schmilzt und aus $C_{30}H_{21}N_3O_4HJ + 2HgJ$ besteht.

Das Physostigmin hat Vée angeblich krystallisirt erhalten und nennt es *Eserin*.

---

13) Ueber die Wärmecapacität der Schwefelsäurehydrate.

Von

Dr. L. Pfaundler in Innsbruck.

(A. d. Anz. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. No. 18. 1867.)

Im Begriffe, die Wärmeentwicklungen beim Mischen der Schwefelsäure mit Wasser aufs Neue ausführlicher zu studiren, war der Vf. genöthigt, zuvor die Wärmecapacitäten der verschiedenen Hydrate zu bestimmen. Die Resultate dieser Vorarbeit scheinen demselben für sich allein nicht ohne Interesse zu sein, wesshalb er ihre Veröffentlichung nicht bis zur Vollendung der ganzen Untersuchung aufschieben will.

In Bezug auf die angewendeten Apparate hat der Verfasser einige Modificationen angebracht. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in dünnwandige Glaskugeln mit Stiel eingeschlossen, auf eine genau messbare Temperatur erhitzt und in einem mit Wasser angefüllten Calorimeter abgekühlt. Der Erhitzungsapparat bestand aus einem Quecksilberbade, das durch die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die Ueberführung ins Calorimeter geschah einfach mit der Hand. Die Erhitzung mittelst der Dämpfe hat dieses Verfahren mit jenem Regnault's und Neumann's, die Anwendung des Quecksilberbades und die Art der Ueberführung mit der Methode von H. Kopp gemein. Die Berechnung der verschiedenen Correctionen geschah ebenfalls nach Regnault's Principien.

Es wurden zunächst nur die 3 Hydrate $SH_2\Theta_4$, $SH_2\Theta_4$

$+ H_2\Theta$, $SH_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$ untersucht und im Mittel folgende Zahlen erhalten:

						Wärmecapacität
$SH_2\Theta_4$	zwischen		77°	und	13°	0,3413
„	„		98°	„	16°	0,3542
„	„		137°	„	15°	0,3740
$SH_2\Theta_4 + H_2\Theta$		„	75°	„	14°	0,4478
„	„	„	98°	„	18°	0,4527
$SH_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$		„	70°	„	14°	0,4703
„	„	„	98°	„	16°	0,4703

Aus denselben ersieht man:

I. Die Wärmecapacität steigt mit dem Wassergehalt und mit der Temperatur.

II. Die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit der Temperatur ist am grössten beim Monohydrat und verringert sich sehr rasch bei den folgenden Hydraten.

Berechnet man aus den Wärmecapacitäten und den Atomgewichten die Atomwärmen der 3 Hydrate, so erhält man die Werthe 33,45, 51,94 und 63,02 (für die niedrigsten Temperaturen). Während die Differenz der beiden ersten nahezu die Atomwärme des flüssigen Wassers ergiebt, differirt die Differenz der zweiten und dritten sehr stark von derselben, woraus der Verfasser schliesst, dass entweder das Wasser mit verschiedenen Atomwärmen in diesen Hydraten enthalten sei, oder (wahrscheinlicher) dass verschiedene Vorgänge im Innern der Flüssigkeit während der Abkühlung die wahre specifische Wärme derselben verdecken.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1867. № 4.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Bekanntmachung.

1. Auf Entdeckung einer Kupfer-Probe für die Ermittelung des Metall-Gehaltes in den Mansfeld'schen Schiefern wird ein Preis von **Dreihundert Thalern** gesetzt, wenn dieselbe folgenden Bedingungen genügt:

a. Sie muss in 5 bis 6 Stunden erledigt werden können, einschliesslich aller Neben-Arbeiten,

b. Eine Person muss täglich mindestens 18 solche Proben sicher und ohne übertriebene Anstrengung auszuführen im Stande sein,

c. Die zulässigen Differenzen der Probe müssen sich in den nachstehenden Grenzen halten

bei Minern von

1% Cu, . .	pro Fuder =	60 Pfund . . .	10% =	6 Pfd.
2% „ . . .	„ „ =	120 „ . . .	6% =	7,2 „
3% „ . . .	„ „ =	180 „ . . .	5% =	9 „
4% „ . . .	„ „ =	240 „ . . .	5% =	12 „
5% „ . . .	„ „ =	300 „ . . .	4% =	12 „
6% „ . . .	„ „ =	360 „ . . .	4% =	14,4 „
		und so fort . . .	4%	

2. Preis-Bewerbungen mit den gehörig motivirten Vorschlägen sind bis zum letzten December d. J. bei der unterzeichneten Direction einzureichen.

Dieselbe wird bis zum 30. Juni 1868 entscheiden, ob unter den etwa eingehenden Vorschlägen einer vorhanden ist, welcher den gestellten Bedingungen genügt.

Ist dies der Fall, so wird der Preis sofort gezahlt.

Sollten mehrere Vorschläge sich finden, die den Bedingungen genügen, so wird der zuerst eingegangene mit 200 Thalern, der nächstfolgende mit 100 Thalern prämiirt.

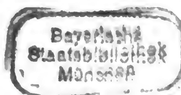
Sollten endlich gar keine Methoden entdeckt werden, welche den gestellten Anforderungen entsprechen, so ist Absicht, die qu. 300 Thlr. mit je 100 Thlr. an diejenigen zu vertheilen, welche die besten Erörterungen über das bezügliche Probe-Verfahren eingereicht haben.

Die Feststellung dieser drei besten Arbeiten erfolgt durch die unterzeichnete Direction.

Eisleben, den 6. Mai 1867.

Mansfeld'sche gewerkschaftl. Ober-Berg- und Hütten-Direction.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.



Von den

Annalen der Physik und Chemie,

herausgegeben zu Berlin von Prof. Dr. **J. C. Poggendorff**, welche mit den von **Gren** und **Gilbert** herausgegebenen Zeitschriften eine seit 1790 bestehende ununterbrochene Reihenfolge bilden, erscheinen im Laufe des Jahres **zwölf** monatliche Hefte, bei der von 1846 an **vergrösserten Druckeinrichtung** durchschnittlich zwischen **neun** und **zehn** Bogen stark und mit Kupfer- oder Steindrucktafeln und Holzschnitten ausgestattet. Je vier solcher Hefte machen einen Band aus.

Preis eines Jahrgangs: 9 Thlr. 10 Sgr. preuss. Courant; eines Bandes: 3 Thlr. 15 Sgr.; eines einzelnen Heftes: 27 Sgr.

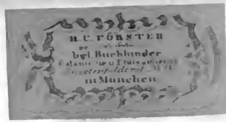
Im Falle überreichlichen Materials für die Annalen erscheinen mitunter zwanglose **Ergänzungsbände** oder **Supplementhefte**, welche nach Maassgabe ihres Umfanges besonders berechnet werden. Es wird Rücksicht darauf genommen, ihnen einen thunlichst in sich selbst abgeschlossenen Inhalt zu verleihen, damit den Abonnenten deren Anschaffung freigestellt bleibe.

Von Zeit zu Zeit werden den Jahrgängen kürzere Uebersichten des Inhalts beigegeben, nach Abschluss längerer Reihen ausführliche **Namen-** und **Sach-Register** hergestellt.

Bisher sind erschienen:

Journal der Physik. Herausg. von F. A. C. Gren. 8 Bde. 1790—94.
Neues Journal der Physik. Herausg. von F. A. C. Gren. 4 Bde. 1795—98.
— — *Register* zu beiden vorstehenden. Mit Anmerkungen von Karsten. 1800.
Annalen der Physik. Herausg. von L. W. Gilbert. Jahrg. 1799—1808. 1r—30r Bd.
— — Jahrg. 1809—1818 31r—60r Bd. oder der neuen Folge 1r—30r Bd.
— — Jahrg. 1819—1824, 4s Heft. 71r—76r Bd. Auch unter dem Titel: *Annalen der Physik und physikalischen Chemie*. 1r—16r Bd.
— — Vollständiges und systematisch geordnetes *Sach- und Namen-Register* zu den 76 Bänden der von Gilbert vom Jahre 1799—1824 herausgegebenen *Annalen der Physik und physikalischen Chemie*. Von Dr. Müller. 1826.
Annalen der Physik und Chemie. Herausg. zu Berlin von J. C. Poggendorff. Jahrg. 1824 5s—12s Heft oder 1r und 2r Bd. (der ganzen Folge 77r und 78r Bd.)
— — Jahrg. 1825 und 1826 oder 3r—8r Bd. (der ganzen Folge 79r—84r Bd.)
— — Jahrg. 1827—1833 oder 9r—29r Bd. (der ganzen Folge 85r—105r Bd.) Nach erweitertem Plane.
— — 30r Bd. (der ganzen Folge 106r Bd.) *Ergänzungsband*. Mit Register über die Bände 1—30 dieser Zeitschrift. gr. 8. 1836.
— — Jahrg. 1834—1840 oder 31r—51r Bd. Zweite Reihe, 1r—21r Bd. (der ganzen Folge 107r—127r Bd.)
— — *Ergänzungsband I*. 1842.
— — Jahrg. 1841—1843 oder 52r—60r Bd. Zweite Reihe, 22r—30r Bd. (der ganzen Folge 128r—136r Bd.)
— — *Sach- und Namen-Register* zu den Bdn. 1—60 und Ergänzungs-Band I. Bearbeitet von W. Barentin. 1845.
— — Jahrg. 1844—1847 oder 61r—72r Bd. Dritte Reihe, 1r—12r Bd. (der ganzen Folge 137r—148r Bd.)
— — *Ergänzungsband II*. 1848
— — Jahrg. 1848—1852 oder 73r- 87r Bd. Dritte Reihe, 13r—27r Bd. (der ganzen Folge 149r—163r Bd.)
— — *Ergänzungsband III*. 1853.
— — Jahrg. 1853 oder 88r—90r Bd. Dritte Reihe, 28r—30r Bd. (der ganzen Folge 164r—166r Bd.)
— — *Ergänzungsband IV*. 1854.
— — *Sach- und Namen-Register* zu den Bdn. 61—90 und den Ergänzungs-Bdn. II—IV. Bearbeitet von W. Barentin. 1854.
— — Jahrg. 1854—1863 oder 91r—120r Bd. Vierte Reihe, 1r—30r Bd. (der ganzen Folge 167r—196r Bd.)
— — *Sach- und Namen-Register* zu den Bdn. 91—120. Bearbeitet von W. Barentin. 1865
— — Jahrg. 1864—1866 oder 121r—129r Bd. Fünfte Reihe, 1r—9r Bd. (der ganzen Folge 197r—205r Bd.)

Verantwortliche Redaktion: Prof. **O. L. Erdmann** in Leipzig. — Druck von **Fischer & Wittig** in L


FÖRSTER
Buchbinder
Munchen

Das

Journal für praktische Chemie

herausgegeben von Prof. Dr. **O. L. Erdmann** und Prof. Dr. **G. Wert**
erscheint im ununterbrochenen Anschlusse an die früheren Jahrgä
auch fernerhin in der bisher bestandenen Einrichtung, monatlich zw
Hefte zu circa 4 Bogen, mit den etwa nöthigen Figurentafeln oder Ho
schnitten ausgestattet. Acht solcher Hefte bilden einen Band, u
drei Bände einen Jahrgang, welcher durch ein Register ab
schlossen wird und als ein für sich bestehendes Ganze angese
werden kann.

Preis eines Jahrgangs: 8 Thlr. preuss. Courant; eines Band
3 Thlr.; eines einzelnen Heftes: 12 Sgr.

Die Zeitschrift ist bestimmt, ein

Archiv der Chemie in ihrem ganzen Umfange

zu bilden. Ausser Originalarbeiten deutscher Chemiker bietet sie da
ihren Lesern eine **möglichst vollständige Uebersicht** über alle **Fo
schritte sowohl der reinen als der angewandten Chemie.** Die ne
Arbeiten der Chemiker des Auslandes werden, je nach dem Grade ih
Wichtigkeit, in vollständigen Uebertragungen oder in Auszügen au
nommen, von den in anderen naturwissenschaftlichen Zeitschri
niedergelegten deutschen Originalarbeiten aber wenigstens die **wese
lichsten Resultate in kurzen Notizen** mitgetheilt. Eine sei
Hauptaufgaben sucht das Journal ferner darin, die Wissenschaft
dem Leben zu vermitteln, weshalb es den **Anwendungen der Che
auf Industrie und Agricultur** ebenfalls seine vorzügliche Aufme
samkeit widmet.

Bisher sind erschienen:

Journal für technische und ökonomische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann. Ja
1828—1833 oder 1r—18r Bd. Auch unter dem Titel: Die neuesten Forschun
Gebiete der technischen und ökonomischen Chemie. 1r—18r Bd.
— — *Sach- und Namen-Register* zu den 18 Bdn. dieser Zeitschrift. 1837.
Journal für praktische Chemie. Herausg. von O. L. Erdmann und F. W. Schweig
Seidel. Jahrg. 1834—1836, oder neue Folge 1r—9r Bd.
— — Herausg. von O. L. Erdmann. Jahrg. 1837, oder neue Folge 10r—12r Bd.
— — Herausg. von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. Jahrg. 1838—1843,
neue Folge 13r—30r Bd.
— — *Sach- und Namen-Register* zu den Bänden 1—30.
— — Herausg. von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. Jahrg. 1844—1850,
neue Folge 31r—51r Bd.
— — Herausg. von O. L. Erdmann. Jahrg. 1851 und 1852, oder neue Folge 52r—57
— — Herausg. von O. L. Erdmann und G. Werther. Jahrg. 1853, oder neue
58r—60r Bd.
— — *Sach- und Namen-Register* zu den Bdn. 31—60. Bearb. von G. Werther. 1
— — Herausg. von O. L. Erdmann und G. Werther. Jahrg. 1854—1863, oder 61r—
— — *Sach- und Namen-Register* zu den Bdn. 61—90. Bearb. von Fr. Gottschalk.
— — Herausg. von O. L. Erdmann und G. Werther. Jahrg. 1864—18
91r—99r Bd.

Alle Buchhandlungen Deutschlands und des Auslandes, d
die Postanstalten nehmen Bestellungen auf vorstehende beiden
schriften an.

Frühere Jahrgänge, sowie ganz complete Reih
folgen beider Zeitschriften hält die Verlagshandlung stets b
und bewilligt, soweit die Vorräthe dies gestatten, neu eintrete
Theilnehmern angemessene, zum Theil sehr erhebliche Reducti
der ursprünglichen Ladenpreise.

Verantwortlicher Redakteur: Prof. O. L. Erdmann in Leipzig. — Druck von Fischer & Wit